

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation
Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et
Environnement (LS3MN2E-CERNE2D)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie physique (Option Matériaux et Environnement)

Etude de l'inhibition de la corrosion des alliages Cu-30Ni et Cu-40Zn en milieu marin non pollué et pollué par des ions sulfure par des composés organiques

Présentée et soutenue le : 23/05/2017

Par :

Mohammed BENMESSAOUD

JURY

Mr. Mohammed EL MAHI	PES	ENSET, Université Mohammed V, Rabat	Président
Mr. Abdelaziz SABBAR	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur
Mr. Moulay Abderrahim El MHAMMEDI	PH	Faculté Polydisciplinaire, Université Hassan I, Khouribga	Rapporteur
Mme. Malika SERGHINI IDRISSI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Examinateur
Mme. Souad EL HAJJAJI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de Thèse

Années Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Je commence par remercier Dieu d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans **l'Equipe d'Environnement, Matériaux et Développement Durable (EMDD)** à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, **Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)** de l'Université Mohammed V de Rabat.

En premier lieu, je tiens à remercier très chaleureusement ma directrice de thèse, la professeure **Souad ELHAJJAJI**, Directeur du **(CERNE2D)** qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre la direction de cette thèse en cours de route, transformant ainsi les difficultés rencontrées en une expérience enrichissante. Un grand merci au Professeur **Mohammed El MAHI** de **l'École Normale Supérieure de l'Enseignement Technique de Rabat** d'avoir accepté de présider le jury de ce travail.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance aux Professeurs **Moulay Abderrahim EL MHAMMEDI** de la **Faculté Poly-disciplinaire de Khouribga** et **Abdelaziz SABBAR** de la **Faculté des Sciences de Rabat** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail de recherche et membres du jury.

Mes remerciements vont également à la professeure **Malika SERGHINI IDRISSE** à la **Faculté des Sciences de Rabat** pour avoir examiné ce travail.

Je suis aussi redevable à la contribution des professeurs **Najat HAJJAJI** et **Abdellah SRHIRI** de la **Faculté des Sciences de Kenitra** qui m'ont respectivement dirigé au début de mes travaux de recherche, Ils ont consacré, chacun à leur manière beaucoup de temps et d'énergie pour son avancement.

Je suis infiniment gré à la professeure **Najoua LABJAR** de l'École Normale Supérieure de l'Enseignement Technique, pour son esprit d'équipe et pour sa gracieuse collaboration.

Mes remerciements vont particulièrement à **ma mère**, qui m'a constamment encouragée et soutenue tout au long de ces années. Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille (frères, sœurs, oncles, cousines et cousins, nièces, neveux, etc.) qui m'ont soutenue, de près ou de loin durant mes études doctorales.

Je ne vois pas comment remercier ma chère épouse **Karima ELKARRICHI** qui partage ma vie depuis 1998. Merci pour tout le bonheur que tu m'apportes chaque jour et pour le courage avec lequel tu t'occupes de notre petite famille pendant mes nombreuses absences à la maison pour finir cette thèse. Merci aussi à mes enfants **Abdellah, Lina** et **Romaissaa** qui ont dû supporter les états d'âme d'un Papa qui partait toujours lancer des « manip » et qui revenait fatigué.

Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes collègues de tous les jours qui m'ont soutenue durant ce parcours doctoral. Je m'abstiens de les nommer tellement la liste est longue. Je nommerai tout de même, **A.KABOURI, A.KHABBAZI, A.ELAKKARY, N.SEFIANI** et **M.DAMEJ**, que je les remercie spécialement pour leurs soutien conseils et ses appuis.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de des alliages Cu-30Ni et Cu-40Zn en milieu NaCl3% non pollué et pollué par les ions sulfure à température ambiante par des composés organiques : 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI), N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀), 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) et 4-amino-3-methyl -1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH). L'influence de la concentration et du temps d'immersion sur les processus de corrosion des deux alliages en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus à partir des mesures stationnaires, ont montré que la vitesse de dissolution dépend du milieu corrosif et de la concentration en inhibiteur. Dans l'autre côté, les mesures effectuées à partir des mesures transitoires, ont montrées que la résistance de polarisation globale dépend aussi du milieu et de la concentration en augmentant avec le temps d'immersion. Les efficacités inhibitrices de tous les inhibiteurs testés atteignent une valeur maximale qui dépasse 95%. Les analyses de surface effectuées par microscopie électronique à balayage montrent que la surface des alliages, et, en présence des inhibiteurs peuvent être formée d'une couche constituée d'un mélange d'oxyde de cuivre incorporant les composés testés et qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion.

Mots-clés : Corrosion, Inhibition, Cupronickel, Laiton, Polarisation, Impédance

Summary

This work deals with the inhibition of Cu-30Ni and Cu-40Zn alloys in unpolluted NaCl 3% medium and polluted by sulphide ions at room temperature by organic compounds: 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI), N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN10), 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) and 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole 5-thione (MTSNH). The influence of the concentration and the immersion time on the corrosion processes of the two alloys in the absence and in the presence of inhibitor was studied by electrochemical measurements: polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained from the stationary measurements showed that the dissolution rate depends on the corrosive medium and the inhibitor concentration. In the other side, the measurements made from the transient measurements, have shown that the overall polarization resistance also depends on the medium and the concentration increasing with the immersion time. The inhibitory efficiencies of all inhibitors tested reach a maximum value that exceeds 95%. The surface analysis performed by scanning electron microscopy shows that the surface of the alloys, and, in the presence of the inhibitors, can be formed of a layer consisting of a mixture of copper oxide incorporating the compounds tested and which leads to the reduction of the corrosion rate.

Keywords: Corrosion, Inhibition, Cupronickel, Brass, Polarization, Impedance

Tables des matières

	Page
Liste des figures	1
Liste des tableaux	5
Introduction générale	7

Chapitre I : Synthèse bibliographique

	Page
I.1. Contexte général de l'étude	10
I.1.1. Introduction	10
I.1.2. Propriétés des laitons	11
I.1.2.1. Généralités	11
I.1.2.2. Digramme de phase du Laiton	11
I.1.3. Propriétés des Cupronickels	14
I.1.3.1. Généralités	14
I.1.3.2. Digramme de phase des Cupronickels	14
I.2. Corrosion des alliages du cuivre dans le milieu aqueux	16
I.2.1. Comportement chimique des Laitons	16
I.2.2. Comportement chimique des Cupronickels	19
I.3. Inhibition de la corrosion	22
I.3.1. Généralités	22
I.3.2. Inhibiteurs du cuivre	24
I.3.3. Inhibiteurs des Laitons	26
I.3.4. Inhibiteurs des Cupronickels	37
I.4. Synthèse et problématique de l'étude	41

Chapitre II : Techniques Expérimentales et Méthodes 45

	Page
II.1. Matériaux	45
II.2. Cellule et électrolyte	46
II.3. Mesures de perte de poids	47
II.4. Techniques électrochimiques ...	48
II.4.1. Techniques stationnaires	49
II.4.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	49
II.4.1.2. Courbes de polarisation	49
II.4.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	51
II.4.3. Représentation du spectre d'impédance	52
II.4.4. Montage expérimental	55
II.5. Méthode d'analyse de surface - Microscope électronique à balayage (MEB) ...	56

Chapitre III : Résultats & Discussions 57

	Page
III.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl3% en l'absence et en présence de 2-Mercptobenzimidazole (MBI) (Article 1)	57
III.1.1. Introduction	57
III.1.2. Résultats et discussions	58
III.1.2.1. Etude gravimétrique	58
III.1.2.2. Les courbes de polarisation	58
III.1.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	59
III.1.2.4. Caractérisation du film formé par MEB	62
III.1.3 Conclusion	62
Article 1: Corrosion inhibition of Cu-30Ni in neutral chloride media polluted by sulphide ions in presence of 2-Mercaptobenzimidazole	65

III.2. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-amino-(N-décyl) - 1,2,4- Triazole (TN ₁₀) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl polluée par les ions sulfure (Article 2)	74
III.2.1. Introduction	74
III.2.2. Résultats et discussions	74
III.2.2.1. Etude gravimétrique	74
III.2.2.2. Les courbes de polarisation	74
III.2.2.3. Mode d'adsorption du TN ₁₀ sur la surface de l'alliage	76
III.2.2.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	77
III.2.2.5. Caractérisation du film formé par MEB et EDX	78
III.2.3. Conclusion	78

Article 2: Inhibition effect of aminotriazole derivative on the corrosion of Cu-40Zn alloy in 3%NaCl solution in presence of Sulphide ions80

III.3. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-Thione (MTS) et 4-Amino-3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-thione (MTSNH) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl. (Article 3 & 4)	90
III.3.1. Introduction	90
III.3.2. Résultats et discussions	90
III.3.2.1. Méthode stationnaire.....	90
III.3.2.2. Méthode transitoire	91
III.3.2.3. Analyse de Surface : Observation de l'état de la surface par MEB	92
III.3.2.4. Détermination du taux de recouvrement	93
III.3.3. Conclusion	93

Article 3: Corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione95

Article 4: Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution102

Conclusion générale et perspectives110

Références bibliographiques 115

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

	Page
Figure I.1 : Diagramme de phase du système Cuivre-Zinc	13
Figure I.2 : Diagramme de phase du Cuivre –Nickel	15
Figure I.3 : Moyens de prévention de la corrosion	43

Chapitre II : Techniques Expérimentales et Méthodes

	Page
Figure II.1 : Inhibiteurs organiques utilisés	48
Figure II.2 : Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristiques d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c)	51
Figure II.3 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation	53
Figure II.4 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie	54
Figure II.5 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie	55
Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental	56

III.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% en l'absence et en présence de 2-Mercptobenzimidazole (MBI) (Article 1)

Article 1: Corrosion inhibition of Cu-30Ni in neutral chloride media polluted by sulphide ions in presence of 2-Mercaptobenzimidazole**Page**

Figure 1: Cathodic polarization curves of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted by sulphide ions, without and with addition of 1mM 2-MBI at 25°C: $\Omega = 1000$ rpm; $|dE/dt| = 1mVs^{-1}$ 68

Figure 2: Anodic polarization curves of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted by sulphide ions, without and with addition of 1mM 2-MBI at 25°C: $\Omega = 1000$ rpm; $|dE/dt| = 1mVs^{-1}$ 69

Figure 3: Impedance diagrams of Cu-30Ni in the corrosion test solution in the absence and presence of sulphides ions⁻ after 60 min of stabilisation period. $\Omega = 1000$ rpm 69

Figure 4: Electrical equivalent circuit used to simulate EIS data for the Cu-30Ni alloy corrosion in 3%NaCl solution without and with sulphides ions70

Figure 5: Impedance diagrams of Cu-30Ni in the various corrosion test solutions in presence of 1mM of 2-MBI after 1 h of stabilisation period. $\Omega = 1000$ rpm70

Figure 6: Impedance diagrams of Cu-30Ni in the various corrosion test solutions containing 1mM 2-MBI at various immersion time. $\Omega = 1000$ rpm. (A) 3%NaCl, (B) 3%NaCl+2ppm S²⁻72

Figure 7: SEM picture of Cu-30Ni electrode surface after 24 h immersion in 3% NaCl in absence (A) and in presence of sulphide ions (B)73

Figure 8: SEM picture of Cu-30Ni electrode surface after 24 h immersion in 3% NaCl in absence (A) and in presence of sulphide ions (B), in presence of 1mM of 2-MBI73

III.2. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-amino-(N-décyl) - 1,2,4- Triazole (TN₁₀) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl polluée par les ions sulfure

Article 2: Inhibition effect of aminotriazole derivative on the corrosion of Cu-40Zn alloy in 3%NaCl solution in presence of Sulphide ions

Page

Figure 1: Chemical structure of the investigated N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀) 81

Figure 2: Cathodic and anodic polarization curves of brass in aerated 3%NaCl medium without and with 2ppm of S₂- at 298K; $\Omega = 1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$ 83

Figure 3: Impedance diagrams of Cu-40Zn in the corrosion test solution in the absence and the presence of sulphide ions after 60 min of stabilisation period. $\Omega = 1000\text{rpm}$ 84

Figure 4: Cathodic and Anodic polarization curves of brass in aerated 3%NaCl without and with sulphide ions in the presence of TN₁₀ at 298K; $\Omega=1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$ 85

Figure 5: Frumkin isotherm model of TN₁₀ on Brass surface86

Figure 6: Impedance diagrams of Cu-40Zn in aerated 3%NaCl, with sulphide ions, in the presence of various concentrations of TN₁₀ at 298K; $\Omega = 1000\text{rpm}$ 87

Figure 7: Impedance diagrams of Cu-40Zn in aerated 3%NaCl with sulphide ions in the presence of 0.5 mM of TN₁₀ at various immersion times at 298K; $\Omega = 1000\text{rpm}$ 88

Figure 8: SEM picture of Cu-40Zn electrode surface after 24 h immersion in aerated 3%NaCl in the presence of sulphide ions, (A) in the absence and (B) in the presence of TN₁₀89

III.3. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-Thione (MTS) et 4-Amino-3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-thione (MTSNH) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl. (Article 3 & 4)

Article 3: Corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione

Page

Figure 1: Chemical structure of investigated 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) spectral characteristics 96

Figure 2: Cathodic polarisation curves of brass in aerated 3% NaCl without and with various concentrations of inhibitor MTS at 25°C; $\Omega=1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$ 97

Figure 3: Anodic polarisation curves of brass in aerated 3% NaCl without and with various concentrations of inhibitor MTS at 25°C; $\Omega=1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$ 98

Figure 4: Nyquist plot of brass 60Cu–Zn in 3% NaCl Without and with various concentrations of inhibitor98

Figure 5: Electric equivalent circuit. Origin of circuit elements is as follows: R_e , electrolyte resistance; R_f , film resistance; C_f , film capacitance due to electronic insulating property; R_t , charge transfer resistance; C_d , double layer capacitance at metal electrolyte interface99

Figure 6: Influence of immersion time on shape of impedance diagrams interfaces 60Cu–Zn in 3%NaCl+ 10^{-3}M (MTS); $\Omega=1000\text{rpm}$ 100

Figure 7: Observation (SEM) after 24 h corrosion test at open circuit, in a absence and b presence of inhibitor 10^{-3}M (MTS)101

Article 4: Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution

Figure1: Chemical structure of 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) 103

Figure 2: Cathodic polarization curves of brass in aerated 3%NaCl without and with various concentration of MTSNH at 25°C; $\Omega=1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$ 104

Figure 3: Anodic polarization curves of brass in aerated 3%NaCl without and with various concentration of MTSNH at 25°C; $\Omega=1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$ 105

Figure 4: Langmuir isotherm adsorption model of MTSNH on the surface of Brass in 3% NaCl106

Figure 5: Nyquist plots of brass 60Cu-Zn in 3%NaCl without and with various concentration of inhibitor obtained at free corrosion potential for 1h of immersion times, $\Omega=1000\text{rpm}$ 107

Figure 6: Electric equivalent circuit107

Figure 7: Influence of immersion time on the shape of the impedance diagrams interfaces 60Cu-Zn / 3%NaCl + 10^{-3}M MTSNH. $\Omega=1000\text{rpm}$ 108

Figure 8: SEM observation after 24h corrosion test at the open circuit, in absence (8a) and presence (8b) of 10^{-3}M (MTSNH)109

Liste des tableaux

Chapitre II : Techniques Expérimentales et Méthodes

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage Cu-30Ni..... 46

Tableau II.2 : Composition chimique des 'alliages Cu-40Zn..... 46

Chapitre III : Résultats & Discussions

III.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% en l'absence et en présence de 2-Mercptobenzimidazole (MBI)

Article 1: Corrosion inhibition of Cu-30Ni in neutral chloride media polluted by sulphide ions in presence of 2-Mercaptobenzimidazole

Page

Table 1: Inhibition efficiency for various concentration of 2-MBI for the corrosion of Cu-30Ni alloy in aerated NaCl 3% solution unpolluted and polluted by sulphide ions obtained by weight-loss method.....67

Table 2. Corrosion inhibition parameters of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted sulphide ions, without and with addition of 1mM of 2-MBI.....68

Table3. Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 3 and Figure 5.....71

Table4. Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 6.....71

III.2. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-amino-(N-décy) - 1,2,4- Triazole (TN₁₀) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl polluée par les ions sulfure

Article 2: Inhibition effect of aminotriazole derivative on the corrosion of Cu-40Zn alloy in 3%NaCl solution in presence of Sulphide ions

Page

Table 1 : Weight-Loss results for Brass in NaCl 3% solution in the presence and in the absence of sulphide ions at different concentrations of TN₁₀ at 298K..... 82

Table 2 : Corrosion inhibition parameters of brass in aerated 3% NaCl solution without and with addition of 2 ppm of S ₂ - at 25°C.....	83
Table 3 : Parameters determined from diagrams presented in Fig. 3.....	84
Table 4 : Corrosion inhibition parameters of brass in aerated 3% NaCl solution without and with addition of TN10 at various concentrations at 298K.....	85
Table 5 : Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 6.....	87
Table 6 : Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 7.....	88

III.3. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-Thione (MTS) et 4-Amino-3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-thione (MTSNH) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl.

Article 3: Corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione

	Page
Table 1 : Electrochemical parameters from polarization measurements on brass in 3% NaCl without and with different inhibitor concentrations.....	98
Table 2 : Impedance measurements and inhibition efficiency on brass 60Cu–Zn in 3% NaCl solution without and with various concentrations of MTS.....	99
Table 3 : Parameters determined from electrochemical impedance diagrams of interface 60Cu–Zn/3% NaCl + 10 ⁻³ M MTS for different immersion times. Ω = 1000rpm.....	100

Article 4: Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution

	Page
Table 1 : Corrosion inhibition parameters of Brass in aerated 3%NaCl solution without and with addition of MTSNH at various concentrations at 25°C.....	105
Table 2 : Impedance measurements and inhibition efficiency on brass 60Cu-Zn in 3%NaCl solution without and with various concentration of inhibitor.....	107
Table 3 : Parameters determined from electrochemical impedance diagrams of the interface 60Cu-Zn/ 3%NaCl + 10 ⁻³ M MTSNH for different immersion time. Ω = 1000 rpm.....	108

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement marin est un milieu particulièrement agressif vis-à-vis de la plupart des matériaux. Il suffit pour s'en rendre compte de voir dans quel état se trouvent les vieux navires et les épaves abandonnés sur le littoral, qu'ils soient en bois ou en acier. Rares sont les métaux qui résistent sans protection dans ce milieu. Les alliages de cuivre en font partie.

La panoplie des alliages cuivreux est extrêmement riche par la variété et la combinaison des additions employées et, aussi, par leurs proportions souvent élevées. Depuis, on assiste à un effort continu de rationalisation, technique et économique, avec une polarisation vers les alliages présentant une combinaison de propriétés les rendant particulièrement performants pour une ou plusieurs applications majeures, avec l'abandon de ceux d'un intérêt marginal. Notons que ces matériaux sont largement utilisés dans la fabrication des infrastructures portuaires en milieu Marin. Ces structures sont exposées à

deux types de corrosion à savoir : la corrosion généralisée et la corrosion localisée induites par la présence des micro- organismes.

Grâce à leurs propriétés de résistance à la corrosion, les alliages comme le **Laiton (60/40)** et le **Cupronickel (70/30)**, sont les plus utilisés dans les installations marines, surtout dans les condenseurs des Usines de dessalement d'eau de mer.

La bonne tenue à la corrosion de ces matériaux est liée à la formation à leurs surfaces d'un film passif et protecteur. La nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Malgré ces propriétés d'auto – protection, ce métal peut subir une dégradation dans différentes conditions en présence de polluants industriels, chlorures, sulfates, nitrates ou ammoniacque. Ceci provoque la dégradation du matériau et par suite la mise hors service de certaines installations ainsi que la pollution des eaux si le matériau est utilisé dans les canalisations.

La protection contre la corrosion de ces alliages consiste à renforcer la résistance du film passif adhérent en retardant le processus de corrosion. Dans la littérature, l'utilisation des composés organiques dans des milieux neutres et chlorurés a été largement étudiée.

Les enjeux économiques liés à la corrosion justifient les efforts déployés pour comprendre les mécanismes se produisant à la surface de ces alliages en tenant compte de leurs conditions d'emploi.

Malgré les nombreuses études consacrées aux inhibiteurs de corrosion, très peu de travaux ont concerné la protection en milieux pollués. C'est pourquoi, nous avons entrepris l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces les alliages en milieu NaCl3% pollué par les ions sulfures moyennant les dérivées azoles et triazoles.

Cette thèse est constituée de trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant la corrosion et l'inhibition de la corrosion du cuivre et ses alliages dans l'eau de mer.
- La description des différentes méthodes, conditions et dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail fait l'objet du deuxième chapitre.
- Dans le but de ralentir le processus de corrosion, nous avons utilisé des composés organiques. L'étude de l'inhibition de la corrosion de Cu-40Zn et de Cu-30Ni en milieu NaCl 3% propre et pollué par les ions sulfures fait l'objet du troisième chapitre.

Ce travail se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Contexte général de l'étude

I.1.1. Introduction

Pour ce travail, les objectifs fixés, tels qu'ils ont été décrits dans l'introduction générale, nous amènent à effectuer une synthèse bibliographique portant sur les alliages du cuivre, et, plus particulièrement le Laiton (60/40) et le Cupronickel (70/30). Grâce à leurs propriétés de résistance à la corrosion, ces alliages sont les plus utilisés dans les installations marines, surtout dans les condenseurs des centrales thermiques et des usines de dessalement de l'eau de mer.

Cependant, malgré leur caractère d'inoxydabilité, ces alliages ne sont pas totalement immunisés et peuvent être sensibles à certaines formes de corrosion (par piqûres ou caverneuse). Dans certains cas, ces alliages subissent une corrosion sélective, surtout dans le cas du Laiton.

Pour cette synthèse bibliographique, nous avons adopté le plan suivant :

- La présentation des propriétés des alliages du cuivre, notamment les familles auxquelles s'intéresse ce travail.
- La présentation des diagrammes de phases de chaque alliage.
- Le comportement des alliages du cuivre dans le milieu NaCl 3% propre et pollué. Ensuite, nous avons recensé les travaux portant sur la corrosion des alliages du cuivre.
- La synthèse des travaux antérieurs consacrés aux inhibiteurs de corrosion.

L'ensemble de cette synthèse bibliographique nous permettra de proposer une méthodologie pour l'ensemble de notre étude. Celle-ci est présentée à la fin de ce chapitre.

1.1.2. Propriétés des laitons

1.1.2.1. Généralités

Les laitons sont des alliages cuivre zinc où le principal élément d'alliage est le zinc ; Ils sont préparés par fusion du cuivre (élément peu oxydable par l'air) dans lequel on ajoute le zinc ou l'étain.

Il existe plusieurs types de laiton dont les plus courants sont ceux qui contiennent de 37 à 40% de Zinc, qui sont des laitons duplex dont la microstructure alpha/bêta à une excellente ductilité aux températures chaudes caractéristiques du filage et du forgeage.

L'alliage cuivre-zinc le plus répandu est l'alliage 60/40. Il est généralement utilisé en fonderie et convient particulièrement à la coulée en coquille. Cet alliage présente une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existe dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud. Parmi les applications de cet alliage on note les échangeurs thermiques et les plaques tubulaires des condenseurs des centrales thermiques.

1.1.2.2. Diagramme de phase du Laiton

Le diagramme de phases des alliages du cuivre-zinc illustré dans la figure 1.1, est un exemple de diagramme péritectique. Les alliages contenant jusqu'à 35% de zinc sont

monophasés et réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid. Au-delà de 35% de zinc, la phase bêta cubique centrée apparaît et la dureté augmente. La ductilité à froid de ces alliages n'est pas très bonne, mais ils présentent une excellente déformabilité à chaud en raison de la plasticité de la phase bêta à haute température. La concentration limite en zinc est de 42%. Au-delà de cette valeur, les alliages sont trop fragiles et n'ont pas d'usages commerciaux.

Pour les alliages alpha monophasés, la solidification commence par la formation de dendrites alpha sous la température de liquidus. Il apparaît de la ségrégation, ce qui permet d'observer la structure dendritique après attaque métallographique. La structure dendritique de coulée est détruite par déformation et recuit pour donner une structure à grains équiaxes.

Pour les alliages à deux phases ou "duplex alpha/bêta", le comportement à la solidification dépend de la concentration en zinc par rapport à celle de la composition péritectique. Jusqu'à 37,6%, la phase alpha est la phase primaire et la phase bêta est formée par réaction péritectique qui a lieu dans le dernier liquide se solidifiant.

Au-delà de 37,6% en zinc, la solidification se fait par formation de dendrite bêta et après solidification complète, la structure n'est composée que de cette phase. L'intervalle de solidification est étroit, de sorte que les dendrites bêta sont pratiquement homogènes en composition. Au refroidissement, la phase bêta ne peut contenir autant de cuivre. Aux environs de 770°C, la phase alpha commence à se séparer de la phase bêta et augmente en quantité lorsque la température diminue.

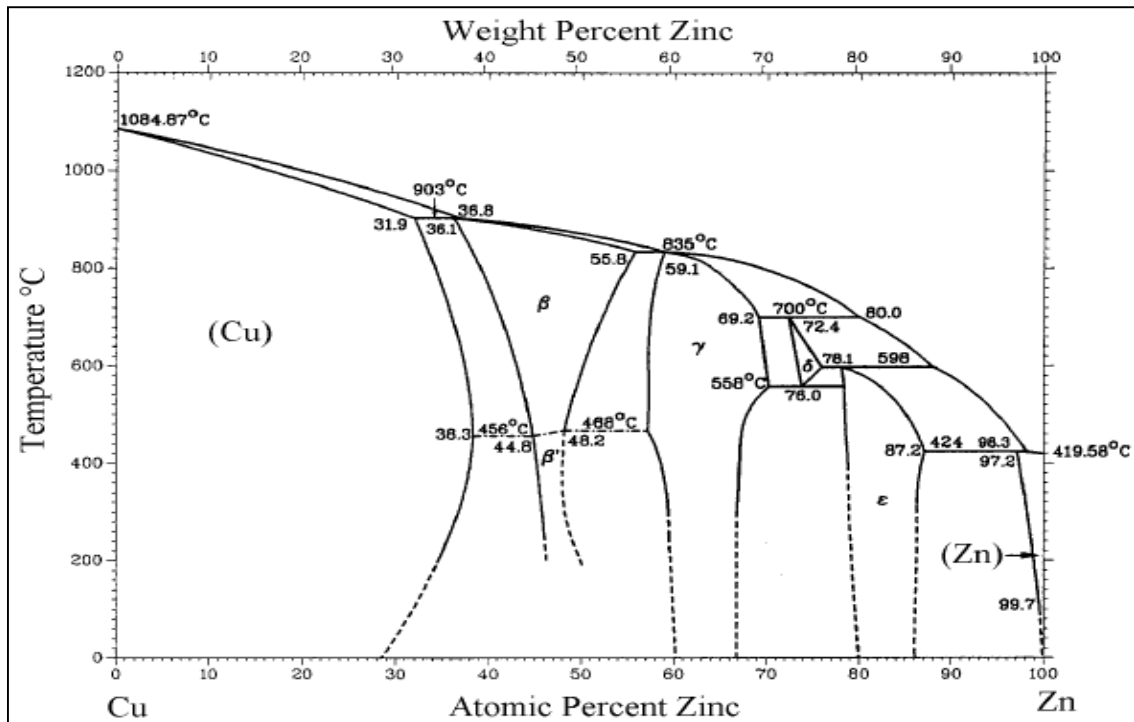


Figure I.1 : Diagramme de phase du système Cuivre-Zinc

Cette réaction est contrôlée par la diffusion et peut être supprimée par refroidissement rapide. La phase alpha précipite aux joints de grains ainsi que selon des plans cristallographiques préférentiels de la phase mère (plans octaédraux). Ce mode de séparation au sein des grains est appelé "structure de WIDMANSTATTEN".

Aux environs de 450-470°C, la phase bêta se transforme pour donner la phase bêta prime. Cette modification de structure est liée au passage des atomes de zinc d'une structure aléatoire à une structure ordonnée dans le réseau (transformation ordre-désordre). L'aspect de la micro-structure n'est pas affecté par ce changement dont l'influence sur les propriétés mécaniques est négligeable.

L'alliage de type alpha, le plus largement utilisé, est l'alliage 64/36 (common brass). Il est l'alliage le meilleur marché (le zinc étant généralement moins cher que le cuivre). Toutefois, l'alliage à 30% de zinc ("Cartridge brass") offre une meilleure ductilité et une résistance à la corrosion supérieure. Des alliages commerciaux intéressants sont disponibles jusqu'à des concentrations minimales en zinc de 5%. Ces alliages riches en cuivre présentent une jolie couleur dorée et sont connus comme métal pour dorure. Les alliages sont fournis sous forme coulée soit sous forme de feuilles, tubes ou fils.

L'alliage à deux phases le plus répandu est le laiton 60/40. Il est généralement utilisé en fonderie et convient particulièrement à la coulée en coquille. Les laitons duplex présentent une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existent dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud.

D'autres éléments d'addition sont fréquemment ajoutés aux laitons pour modifier les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion ou l'usinabilité en vue d'une application donnée. Ces éléments ont tous un effet sur la solubilité du zinc dans le cuivre. Bien que la plupart des laitons dont la structure ne soit pas modifiable par traitement à chaud, certains d'entre eux de composition très contrôlée sont coulés et déformés à chaud à l'état duplex alpha/bêta. Ils sont ensuite recuits aux environs de 450°C de manière à transformer la microstructure en une phase alpha unique. Celle-ci présente alors une meilleure résistance à la corrosion par dezincification en particulier dans les conduites d'eaux très agressives.

I.1.3. Propriétés des cupronickels

I.1.3.1. Généralités

Le cuivre et le nickel résistent tous les deux à la corrosion dans des milieux neutres ou légèrement alcalins refermant des oxydants qui favorisent leur passivation. Etant soluble l'un dans l'autre, ces deux métaux constituent des alliages binaires à phase unique variant seulement avec leurs proportions en cuivre et nickel.

Les alliages cuivre nickel se caractérisent par leur bonne résistance à la corrosion dans l'eau de mer. Les compositions les plus utilisées contiennent 10 à 30 % de nickel et sont généralement modifiées à l'aide de quantités appropriées de fer, manganèse et parfois d'autres métaux. Malgré la présence de ces éléments, les alliages à 10 et 30% en Nickel sont les plus utilisés.

Grâce à leur bonne résistance, ces matériaux connaissent de nombreuses applications industrielles telles que les industries thermiques, les industries microélectroniques et les équipements de navires maritimes.

I.1.3.2. Diagramme de phase des cupronickels

Le diagramme d'équilibre binaire le plus facile à comprendre et à interpréter est peut-être celui du système cuivre-nickel. Le diagramme représenté dans la Figure I.2 comprend

trois domaines de phase différents : un domaine alpha, un domaine liquide (L) et un domaine à deux phases $\alpha+L$. Le liquide L est une solution liquide homogène composée de cuivre et de nickel. La phase α est une solution solide de substitution constituée d'atomes de Cu et de Ni, dont la structure cristalline est cubique à faces centrées.

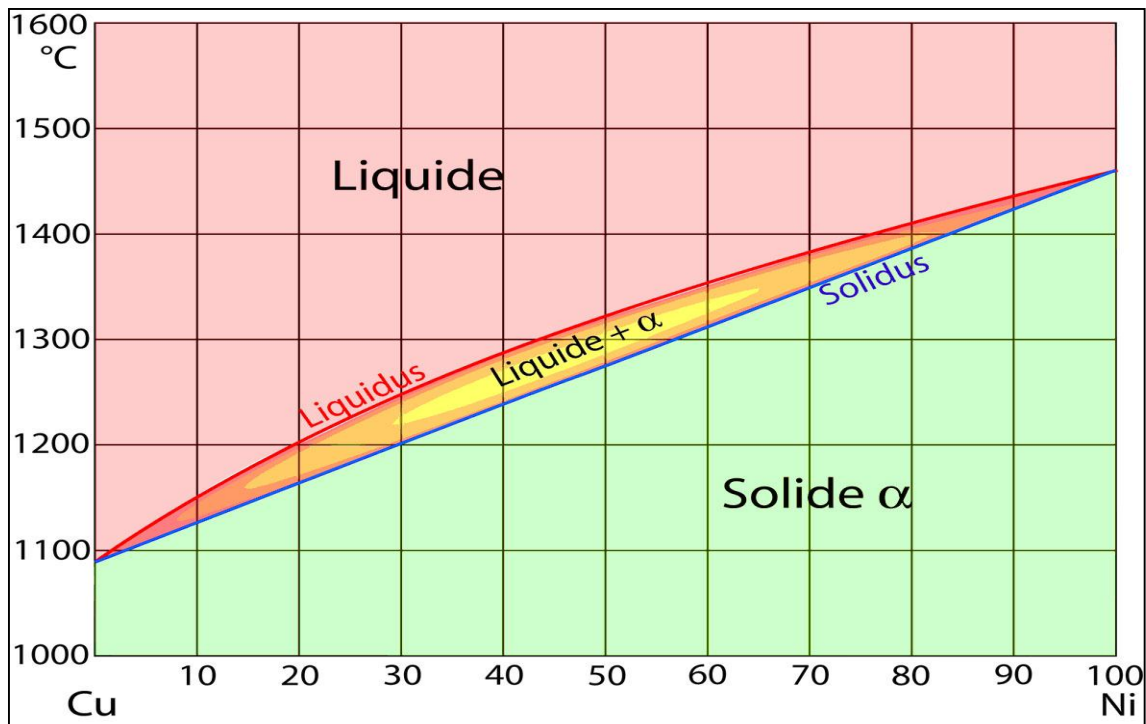


Figure I.2 : Diagramme de phase du Cuivre -Nickel.

A une température inférieure à environ 1080 °C, le cuivre et le nickel sont solubles l'un dans l'autre. Cette solubilité complète s'explique par le fait que le Cu et le Ni possèdent la même structure cristalline (cubique à faces centrées), un rayon atomique et une électronégativité presque identiques et une valence similaire. Le système cuivre-nickel est dit isomorphe en raison de la solubilité liquide et solide complète des deux composants. En ce qui concerne l'interface des phases, la ligne séparant les domaines de phase L et $\alpha+L$ est appelée *Liquidus*, la phase est liquide pour toute température et toute composition situées au-dessus de cette ligne. Entre les régions α et $\alpha+L$ se trouve le *solidus*, sous lequel seule la phase α solide existe.

Les alliages cuivre-nickel (Cu-Ni) tracent le diagramme d'équilibre à un seul fuseau de solidification. Ces alliages sont utilisés notamment en construction navale et en électricité.

I.2. Corrosion des alliages de cuivre dans le milieu aqueux

Cette partie est consacrée aux principaux résultats de la littérature relatifs à la corrosion des alliages Cu-Zn et Cu-Ni. Les résultats sont souvent très dispersés d'une étude à l'autre car la corrosion est très fortement influencée par les conditions expérimentales (pH du milieu, nature et concentration des anions et des cations en solution, régime hydrodynamique, forme de l'électrode), l'état de surface du matériau qui dépend de la préparation choisie (nettoyage, polissage, traitement thermique,...).

I.2.1. Comportement chimique des Laitons

Les laitons donnent généralement satisfaction dans les circuits de refroidissement avec l'eau de mer lorsque certaines précautions sont prises :

- Température de l'eau de mer : ne doit pas dépasser 45-50°C
- Vitesse de circulation de l'eau de mer :
 - ✓ ne doit pas être inférieure à 1 m.s⁻¹ pour éviter la corrosion localisée sous les sédiments ;
 - ✓ ne doit pas être supérieure à environ 1,75-2 m.s⁻¹.
- Pollution par l'ammoniaque et le mercure : les laitons sont éminemment sensibles à la fissuration sous contrainte en présence d'ammoniaque ou d'ions ammonium ou encore de mercure. Quelques mg.l⁻¹ de NH₄⁺ suffisent pour provoquer ce type de détérioration. Les laitons sont absolument à proscrire lorsqu'il y a pollution de l'eau ou de l'air. De plus, les laitons doivent toujours être utilisés à l'état recuit, ou à l'état détensionné.
- Pollution par les ions sulfure : dans les eaux douces ou légèrement saumâtres, les laitons amirautés (Cu-30Zn) sont généralement les meilleurs en cas de pollution par les ions sulfure. Tandis qu'en eaux salines, les cupronickels semblent meilleurs.

Il est bien connu que la corrosion sélective des alliages implique la dissolution préférentielle du composant actif de l'alliage laissant une surface fragile et riche en composant plus noble. Le processus mène à la détérioration sérieuse des propriétés mécaniques de l'alliage suivi par la corrosion qui peut être coûteuse et catastrophique. Le mécanisme de ce processus est différent et plus complexe que le mécanisme de la dissolution d'un métal simple [1-3].

Des études révèlent que le mode de dissolution des laitons dépend du contenu du zinc dans l'alliage [4-5] et d'autres trouvent que l'existence des ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} et/ou HPO_4^{2-} a un effet significatif sur le comportement de la corrosion des laitons [6-8]. Paul et al [9] ont montré qu'une corrosion uniforme de l'alliage 70Cu30Zn se produit en présence des ions chlorures (Cl^-) ou sulfates (SO_4^{2-}). L'augmentation de ses concentrations favorise la dissolution simultanée du cuivre et du zinc.

La dissolution sélective du laiton Cu37Zn a été étudiée par Al Kharafi et al [10], dans une solution d'acétate de sodium 1M + l'acide acétique 0,1M contenant différentes concentrations de NaCl. Ils ont utilisé les techniques de polarisation potentiodynamique, l'analyse colorimétrique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (ETS). Ils ont montré qu'au potentiel actif (-260 mV/AgCl) et à une concentration de 0,58M de NaCl, le courant partiel du zinc obtenu est supérieur trois fois à celui du cuivre, alors que dans l'alliage Cu37Zn, le zinc présente la même teneur du cuivre : ($i_{\text{Cu}} / i_{\text{Zn}} = 0,35 < \text{Cu/Zn} = 1,7$). Ceci explique une dissolution préférentielle du zinc. Ils ont conclu que la résistance de polarisation de l'interface et de sa capacité de la double couche tous les deux augmentent avec la période et l'ampleur de la dissolution de l'alliage.

Il est très important de signaler l'effet d'autres facteurs physiques sur le processus de dézincification des laitons. Souvent, des études prennent en compte l'influence de la température du milieu et la durée d'immersion, ainsi que l'effet du mouvement de l'électrolyte. Le comportement à la corrosion du laiton 70Cu30Zn dans H_2SO_4 0,5M a été étudié [11]. Il a constaté qu'à température inférieure à 50°C, la dézincification prend place d'abord par une dissolution préférentielle du zinc puis par une dissolution sélective du cuivre et du zinc. Pour les températures supérieures à 50°C, la dézincification se produit initialement par la dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie par un dépôt du cuivre.

Finnegan et al [12] ont constaté que le laiton à 21,4% du zinc montre une appréciable dézincification dans moins d'une heure du temps, alors que l'alliage à 9,2% du zinc, nécessite approximativement 16 heures pour atteindre le même degré de dézincification.

Namboodhiri et al [13] ont calculé les valeurs de la dézincification (Z) pour les alliages 70Cu30Zn, 63Cu37Zn et 60Cu40Zn dans NH_4OH en fonction du temps. Ils ont constaté que la dézincification (Z) relative à 60Cu40Zn atteint l'unité après 189 heures indiquant l'absence de la dissolution sélective du zinc, dans le cas des deux autres alliages, les valeurs

de Z sont au-dessus de l'unité jusqu'après 285 heures, ceci indique la dissolution préférentielle qui persiste dans ces alliages.

Shah et al [14], ont étudié la corrosion du laiton α et $\alpha+\beta$ dans H_2SO_4 pendant une période d'immersion de 144 heures. Ils ont montré que la corrosion du laiton α est remarquable et résulte de l'épuisement du cuivre alors que le laiton $\alpha-\beta$ montre une dézincification galvanique.

Parmi les modèles qui expliquent les processus de dissolution sélective, on cite :

- Le modèle de Peckering et Wagner [15] qui est basé sur les diffusions en volume de l'élément le plus oxydable. Cependant, ce modèle présente certaines limites car l'effet de la concentration de l'alliage n'est pas pris en compte.
- Le modèle de Forty et Rowlands [16] s'appuie essentiellement sur des observations en microscope électronique à transmission du processus de dissolution sélective des alliages. Pour ce modèle, les auteurs constatent qu'il y a formation d'une couche superficielle riche en éléments noble par dissolution sélective des premiers plans atomiques. Le rôle de cette couche est primordial pour la poursuite de la dissolution. Les auteurs suggèrent qu'une mobilité importante des atomes de cette couche, par diffusion en surface, contrôlerait la dissolution de l'élément le plus oxydable. Ce mécanisme a l'avantage d'expliquer la structure en tunnels observée dans certains alliages. De plus, il semble tenir compte de la composition de l'alliage.
- Le modèle de Laurent et Landolt [17] est plus récent. Il propose de tenir compte de la diffusion en volume et la diffusion en surface. Le principe du modèle est de supposer que la dissolution s'effectue en première étape par diffusion en volume de l'atome le moins noble jusqu'à la surface. Ensuite, pour que la dissolution ait effectivement lieu, l'atome le plus oxydable doit diffuser en surface pour atteindre des sites particuliers c'est-à-dire les plus favorables à la dissolution.

La mise en équation de ce modèle revient à résoudre les lois de Fick en tenant compte des conditions aux limites appropriées. En somme, ce modèle est valable pour tous les alliages, les électrolytes et quel que soit le potentiel appliqué. La dissolution sélective du zinc dans les laitons peut se produire à travers le film d'oxyde déjà formé. Burstein et Mars Hall [18] ont observé ce phénomène lors de la passivation d'un acier inoxydable. Dans ce cas, c'est le fer qui diffuse à travers un film passif. Donc, l'étape limitante pour le transport

du zinc est la diffusion à travers le film d'oxyde.

I.2.2. Comportement chimique des Cupronickels

Les nuances les plus utilisées en eau de mer sont les suivantes : Cu-10Ni 1 Fe Mn, Cu-30Ni Mn 1 Fe, 30Cu-Ni 2Fe 2Mn et quelques cupronickels spéciaux tels Cu-14Ni 2Al Mn. Ces alliages ont en général un comportement supérieur à celui des laitons en eau de mer :

- ils ont une meilleure tenue que les laitons à "l'impingement attack" et autorisent des vitesses de circulation plus élevées ;
- ils sont insensibles à la corrosion sous contrainte et à la corrosion intergranulaire ;
- ils peuvent être utilisés à des températures plus élevées que les laitons ;
- ils sont moins sensibles que les laitons à la pollution par les ions sulfures et l'ammoniaque.

En contrepartie, les cupronickels sont plus sensibles à la piqûration. Cette tendance est d'autant plus forte que l'eau de mer est stagnante ou polluée et que les titres en nickel et en fer sont élevés. D'où la nécessité de respecter une vitesse minimale de circulation (1,0 m.s⁻¹ pour Cu-10Ni 1,5 Fe et 1,5 m.s⁻¹ pour Cu-30Ni 0,5 Fe).

Plusieurs travaux de recherche se sont intéressés à la corrosion du cuivre et alliage du cuivre. Macdonald et coll. [19,20] ont étudié l'effet de l'oxygène sur la corrosion des alliages du cuivre (Cu-Ni) dans l'eau de mer en écoulement. Ces auteurs ont montré que l'alliage Cu-30Ni est plus résistant que l'alliage Cu-10Ni, pour des concentrations en oxygène inférieures ou égales à 6,6 mg/l, domaine où le premier alliage possède un potentiel de corrosion plus positif que le second. Cependant, la différence entre les potentiels de corrosion de ces deux alliages diminue avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Ainsi, dans l'eau de mer saturée en oxygène, ces alliages ont le même comportement.

Ces mêmes auteurs ont étudié l'effet des sulfures sur le comportement électrochimique des alliages Cu-Ni [21,22]. Ils ont trouvé que dans l'eau de mer désaérée, les vitesses de corrosion sont extrêmement basses, car la réaction cathodique est limitée à la réduction de traces d'oxygène dissous. L'addition des sulfures à ce milieu, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, ce qui rend possible la réduction de

l'hydrogène et par conséquent, la vitesse de corrosion augmente. Dans l'eau de mer aérée non polluée et l'eau de mer désaérée polluée par les sulfures, les vitesses de corrosion sont du même ordre.

Desanchez et coll. [23] ont étudié la cinétique de la corrosion d'alliages du cuivre dans l'eau de mer synthétique. Ils ont montré que la résistance à la corrosion augmente avec le temps d'immersion. Syrett [24] a montré dans une étude de corrosion – érosion des alliages de Cu-Ni dans l'eau de mer, qu'en augmentant le débit d'écoulement, la vitesse de corrosion augmente lentement dans un premier temps, jusqu'à un débit à partir duquel la vitesse de corrosion augmente d'une façon très importante. Ce débit définit le degré de turbulence auquel le film protecteur se détruit localement. Ainsi, dans l'eau de mer à 5°C, Henrikson et coll [25] ont trouvé que le laiton et l'alliage Cu-10Ni-Fe s'attaquent rapidement à un débit de 2,5 et 3,5 m/s respectivement, tandis que l'alliage Cu-30Ni résiste jusqu'au débit de 4,5m/s. Il a aussi été constaté que pour des débits supérieurs à 3 m/s, l'alliage Cu-30Ni subit une corrosion localisée, alors que Cu-10Ni subit une corrosion uniforme pour tout le débit envisagé [26,27].

L'étude du comportement cathodique de l'alliage Cu-30Ni dans NaCl 3% a été menée au moyen de méthodes électrochimiques [28]. En utilisant une électrode à disque tournant, il a été montré que la densité du courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. En revanche, une augmentation de la durée d'immersion de l'alliage dans la solution améliore la résistance à la corrosion de l'alliage.

L'étude de la corrosion des alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni dans l'eau de mer pollué par les sulfures a montré que, la vitesse de corrosion des deux alliages augmente avec l'augmentation de la concentration en sulfures [29]. Il y a formation dans un premier temps d'un film de CuS qui se convertit en Cu₂S. Dans les conditions de « jet immergé » l'examen de l'effet des sulfures sur cinq alliages Cu-Ni a montré que la vitesse de corrosion augmente avec la concentration des sulfures pour les alliages à faible teneur en Nickel [30]. Par contre, ces ions n'ont pratiquement pas d'effet sur les alliages ayant une teneur en Nickel supérieure à 30%. La même conclusion a été donnée par Ulhig et Revie [31]. A grand débit d'écoulement de l'eau de mer (6,1m/s), la vitesse de corrosion des alliages contenant de 10 à 30% en Nickel décroît avec la concentration des sulfures [32]. Ce comportement a été expliqué par le déplacement des espèces corrosives loin de l'interface sous l'effet du jet

rapide de la solution. Gonçalves et coll. [33] ont étudié la corrosion du Nickel, Cuivre et Cuivre- Nickel (55-45%) dans un milieu sulfurique (0,5M H_2SO_4). Ils ont montré que le comportement électrochimique de l'alliage est similaire à celui du Nickel pure.

D'autres travaux ont étudié l'évolution de l'épaisseur du film d'oxyde sur les alliages Cu-Ni. Généralement, la corrosion de ces alliages se manifeste par un anoblissement du potentiel de corrosion, une augmentation de la densité du courant de passivité et une diminution du domaine de passivité. Les alliages contenant moins de 30% de Nickel, se comportent de la même manière que le cuivre pur, alors que pour l'alliage Cu-30Ni, le produit de corrosion déposé à la surface est formé par le $Ni(OH)_2$ et Cu_2O [34-37]. Pryor et coll. [38,39] ont constaté que l'oxyde cuivreux Cu_2O est le principal composé de la couche de produit de corrosion. D'autres auteurs [40-42], ont trouvé que la couche de produit de corrosion peut contenir en plus de Cu_2O , des composés tel que $Cu(OH)_2$, $CuCl_2$ et $Cu_2(OH)_3Cl$, dont la composition varie avec la durée d'immersion en eau de mer.

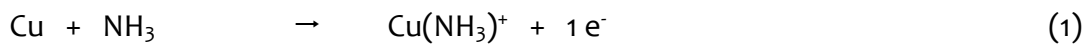
Eiselstein et coll. [26] ont constaté lors des produits de corrosion formés à la surface de l'alliage Cu-10Ni dans l'eau de mer, que dans un premier temps, un film d'oxyde cuivreux se développe à la surface de l'alliage. Puis, lorsque ce film atteint la stabilité, la formation de Cu_2O s'arrête et une couche épaisse et poreuse constituée de $Cu_2(OH)_3Cl$ se forme.

L'addition du fer dans les alliages Cuivre-Nickel est essentielle pour obtenir une amélioration de la résistance à la corrosion. Le film protecteur formé sur ces alliages, dans l'eau de mer, est composé essentiellement d'oxyde cuivreux, modifié par l'incorporation du nickel et de fer, qui entraîne une décroissance des conductivités ionique et électronique [43,44]. Efirid [45] a effectué des essais de corrosion sur des alliages de cuivre à différentes teneurs en nickel et fer. Il a constaté qu'en l'absence du fer, il y a un excès d'oxygène et une petite quantité de nickel dans la couche d'oxyde cuivreux formée. En présence du Fer, la couche s'enrichit en nickel.

La présence des sulfures dans l'eau de mer a un grand effet sur le film. Ainsi le film protecteur, lisse et adhérent formé à la surface des alliages cuivreux dans l'eau de mer non polluée, devient non protecteur, relativement dur et poreux en présence des sulfures et contient en plus de Cu_2O , les sulfures cuivreux Cu_2S [21,46-48]. L'analyse de la couche de produits de corrosion, formée à la surface de l'alliage Cu-30Ni dans l'eau de mer, a été réalisée par Mukhopadhyay et Baskaran [49]. Ils ont montré qu'elle est constituée de Cu_2O

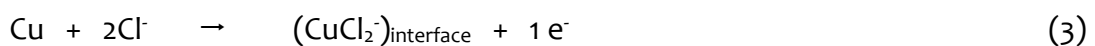
et $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (botallakite). Cependant, en présence des sulfures, une couche grise composée essentiellement de Cu_2S , $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$, NiCl_2 et Cu_2O se forme.

La corrosion par l'ammoniaque a fait objet de peu travaux de recherche. La présence de l'ammoniaque entraîne la formation de complexes solubles avec le cuivre [50]. Les réactions globales suivantes ont lieu :



L'ammoniaque étant un complexant beaucoup plus puissant que l'eau [51], les complexes du cuivre avec l'ammoniaque sont prédominants par rapport aux complexes hydroxylés du cuivre.

La présence des ions chlorures dans le milieu peut conduire à la formation de complexes et notamment le complexe CuCl_2 suivant les réactions suivantes [52] :



D'autres formes de complexes peuvent également exister dans ce milieu comme les complexes hydroxylés, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ [53]. La formation de complexes du cuivre avec l'ammoniaque empêche la formation de films d'oxydes qui protègent le métal et la corrosion est accélérée dans ce cas. Certains auteurs ont montré que le cuivre dans une solution aqueuse est sensible à la corrosion sous contrainte même dans les conditions où le métal n'est pas passivé [54]. D'autres travaux ont montré que l'ammoniaque provoque la fissuration du laiton [55,56].

1.3. Inhibition de la corrosion

1.3.1. Généralités

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.

Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion, il existe des méthodes de protection (revêtements, inhibiteurs, etc.) qui nécessitent des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires.

La classification des inhibiteurs par leur mode d'action et leur mécanisme de réduction de la vitesse des réactions électrochimiques s'avère plus adaptée et pertinente. Une classification en deux types d'inhibition a été proposée [57] : inhibition *d'interface* et inhibition *d'interphase*.

- L'*inhibition d'interface* résulte de la formation d'un film bidimensionnel à la surface du substrat. Son efficacité est liée à la nature des interactions entre le métal et l'inhibiteur et elle est caractérisée par la relation :

$$E_{Interface} = \frac{i - i_{inh}}{i}$$

i et i_{inh} représentent la densité de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Ce mode d'inhibition est particulièrement observé dans des milieux acides où la dissolution du métal est très active avec la libération de produits de corrosion en solution.

- L'*inhibition d'interphase* résulte de la formation d'un film tridimensionnel à la surface du métal. Dans ce cas, le taux d'inhibition dépend fortement des propriétés mécaniques, structurales et chimiques du film. Ce mode d'inhibition est principalement observé dans des milieux neutres ou faiblement alcalins, où la dissolution du métal favorise la formation d'un film protecteur plus ou moins poreux. L'efficacité de protection de ces inhibiteurs est liée, à la fois à leur incorporation dans les films formés, et aussi à leur réactivité chimique pour former des réseaux homogènes et compacts. A titre d'exemple, dans des milieux aérés, une inhibition efficace de la corrosion du métal est possible seulement par la diminution de la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène dissous, qui intervient à travers les pores du film d'oxyde. Par conséquent, un inhibiteur d'interphase efficace doit pouvoir diminuer remarquablement la densité des pores dans le film 3-D et augmenter sa stabilité mécanique.

L'efficacité inhibitrice peut être corrélée à la vitesse de corrosion, principalement due au transport, contrôlée par la réaction cathodique ayant lieu dans les pores de ce film 3-D. Elle est estimée par l'équation :

$$E_{Interphase} = \frac{i^* - i_{inh}^*}{i^*}$$

i^* et i_{inh}^* représentent respectivement, les densités de courant cathodique mesurées à potentiel constant et aux conditions hydrodynamiques bien définies, en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Un inhibiteur d'interphase efficace devrait, non seulement, être adsorbé à l'interface métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais devrait également être incorporé dans le film 3-D, rendant le réseau plus homogène de porosité faible et de stabilité élevée.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre et ses alliages, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [58].

1.3.2. Inhibiteurs du cuivre

Le benzotriazole (BTA) a été reconnu comme étant le premier inhibiteur de corrosion dès 1947 [59], et reste utilisé jusqu' à nos jours.

En milieu neutre chloruré [60], Cotton et coll. ont montré que le benzotriazole agit sur la réduction cathodique de l'oxygène et qu'il n'a aucun effet sur le comportement anodique. En milieu basique [61], et d'après Arumachy et Coll. le benzotriazole a une action inhibitrice anodique, en montrant que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur le cuivre, diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente dans des solutions de NaOH (0,1M). Autre auteur [62], a montré que le benzotriazole est un inhibiteur mixte. Mais son effet inhibiteur est plus marqué pour le processus anodique.

Différentes études ont été effectuées sur le pouvoir inhibiteur du benzotriazole [63-69] dans la formation d'un film chimisorbé cuivreux et polymérique Cu(I)-BTA. Dans un premier temps, il y'a formation d'un film chimisorbé du Cu-BTA à la surface de l'oxyde du cuivre [64]. Ensuite, il y a dissolution du cuivre métallique en ions Cu^{++} qui diffusent à travers

le film et réagissent avec le benzotriazole libre en solution conduisant ainsi à la croissance des films Cu-BTA. D'autres études ont montré que le benzotriazole peut agir aussi sur une surface de cuivre nue [63]. La précipitation du complexe Cu(I)-BTA à la surface du métal passerait par la formation anodique de CuCl_2^- . Selon ces auteurs, un tel mécanisme ne tient pas compte de la possibilité de formation de Cu_2O par polarisation anodique. Autres études [65-66], ont montré l'existence de complexes cuivriques Cu(II)-BTA dans le film d'inhibiteur, mais il paraît qu'ils sont moins protecteur que le complexe cuivreux [67].

Hashemi et coll. [68], ont montré par XPS que la présence de Cu_2O facilite la formation de Cu(I)-BTA. Mansfeld et Smith [69], ont conclu que ce composé n'agit sur le cuivre que lorsque ce dernier est recouvert d'une couche d'oxyde.

Le tolyltriazole (TTA) est un inhibiteur de corrosion courant extrêmement efficace pour le cuivre. Selon T. Notoya et col. [70], le TTA agit par formation d'un film qui inhibe à la fois les réactions anodique et cathodique du processus de corrosion. Poling a montré que [71], ce film est formé d'une monocouche mince de complexe Cu-TTA. A titre de comparaison entre le mode d'action de TTA, avec celui du BTA, Hollander et May [72], ont montré que les deux composés ont le même comportement électrochimique, à savoir la formation d'un film à la surface du cuivre en agissant sur les deux processus cathodique et anodique. Les mêmes auteurs ont cependant noté que le TTA peut présenter des propriétés inhibitrices supérieures à celles du BTA.

L'effet inhibiteur du 1, 2,4-triazole sur la corrosion du cuivre dans une solution de chlorure d'ammonium a été étudié par Fox et Bradly [67], par couplage de méthodes électrochimiques et spectroscopiques. Ils ont constaté que pour de faibles concentrations une couche de complexe Cu(I) faiblement protectrice se forme à la surface. L'efficacité inhibitrice reste insuffisante jusqu'à 10^{-4} M en triazole, concentration à partir de laquelle le complexe Cu(II) apparaît, ce qui entraîne une meilleure protection.

Le 3-aminol, 2,4 triazole (ATA) a été étudié dans le but d'inhiber la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% [73]. Il a été montré dans ce travail que cet inhibiteur diminue à la fois les densités de courants anodique et cathodique. Son efficacité augmente avec la concentration jusqu'à une valeur de $5 \cdot 10^{-3}$ M au-dessus de laquelle le pouvoir inhibiteur diminue. Les auteurs ont montré, par des méthodes d'analyse de surface, qu'à cette concentration l'ATA agit par formation, à la surface du cuivre, d'un film protecteur Cu-ATA.

Ce film est compact, épais et ses qualités protectrices sont améliorées par l'existence en solution des produits de corrosion. L'interface Cu/NaCl 3% en présence de l'ATA est similaire à celle d'un matériau recouvert d'une peinture.

Les travaux de recherche publiés pendant les quinze dernières années recensent plusieurs dizaines d'inhibiteurs de la corrosion des alliages Cu-Zn et Cu-Ni. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile leur systématisation.

1.3.3. Inhibiteurs des Laitons

L'étude de l'influence de l'ATA sur la corrosion de l'alliage Cu-60Zn dans une solution de NaCl 3% a montré que, ce composé agit sur les deux réactions cathodique et anodique. La bonne efficacité inhibitrice de ce composé a été attribuée à la formation d'un complexe polymérique Cu-Zn-ATA sur la surface du matériau [74]. Autres auteurs ont étudié le comportement électrochimique de l'alliage Cu-40Zn, en milieu NaCl 3% pur et polluée par 2 ppm d'ions sulfure, en l'absence et en présence d'ATA [94]. Les études ont révélé que l'ATA inhibe les réactions cathodique et anodique. L'effet inhibiteur était plus élevé en présence d'ions sulfures qu'en son absence. L'efficacité d'inhibition atteint 98% à une concentration de 5×10^{-3} M. L'évaluation du Benzotriazole (BTA), le sel de sodium de l'acide gluconique (SSAG) et du sel de sodium de l'acide poly phosphorique (PP), comme inhibiteurs de corrosion du laiton dans des milieux chlorurés a été étudiée [76]. Les résultats montrent que, le BTA offre une excellente inhibition de corrosion dans les milieux corrosifs étudiés, le PP n'a pas été très efficace. Le SSAG a une efficacité inhibitrice maximale obtenue à une concentration de 0,01 M.

Le Bitriazole (BiTA) a été peu étudié en inhibition de la corrosion du cuivre et ses alliages [75]. L'étude électrochimique de l'inhibition de l'alliage Cu-30Ni par le bitriazole, dans 3%NaCl en absence et en présence des sulfures, montre que ce composé présente une efficacité inhibitrice de l'ordre de 94% à 10^{-3} M en milieu non pollué. En présence de sulfures, elle est de 98%. En substituant les ions sulfure par l'ammoniaque et pour le même alliage [82], les auteurs ont montré que le BiTA agit en modifiant à la fois les processus cathodique et anodique à l'interface alliage / électrolyte un film d'inhibiteur à la surface de l'alliage Cu-30Ni. L'efficacité inhibitrice calculée augmente avec la concentration du BiTA et avec la durée d'immersion.

De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'effet inhibiteur du Benzotriazole contre la corrosion des laitons dans différents milieux. En effet, l'effet de deux dérivés du benzotriazole sur la corrosion du laiton dans une solution de NaCl a été étudié [79]. Les mesures de polarisation ont montré que ces deux inhibiteurs agissent sur les deux réactions anodique et cathodique. Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs plus positives lorsque la concentration des deux inhibiteurs augmente. L'influence de deux autres dérivés de benzotriazole sur la dézincification de l'alliage Cu-35Zn dans une solution de chlorure de sodium a été entreprise [84]. L'analyse des solutions révèle la diminution de la dissolution du cuivre et du zinc en présence des deux inhibiteurs. Ces derniers diminuent la vitesse de réaction anodique plus fortement que la vitesse de réaction cathodique en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.

Les deux inhibiteurs agissent sur les deux réactions anodique et cathodique. Une autre étude sur l'effet du benzotriazole a été établie sur la corrosion du cuivre, du zinc et de deux laitons à savoir le Cu-10Zn et le Cu-40Zn dans une solution de 0,5M NaCl [92]. L'addition du benzotriazole dans la solution neutre de NaCl 0,5 M affecte la dissolution du cuivre, du zinc, du Cu-10Zn et Cu-40Zn. La couche formée sur les alliages en solution contenant du BTAH comprend deux composants d'oxyde et de polymère, à savoir les oxydes Cu_2O et ZnO et les polymères Cu(I)-BTA et Zn(II)-BTA . La formation de cette couche superficielle de polymère et d'oxyde de cuivre-zinc mixte constitue une barrière efficace contre la corrosion des deux composants métalliques dans la solution corrosive.

L'évaluation de l'inhibition de la corrosion du laiton-118 dans l'eau de mer artificielle par le benzotriazole a été réalisée en utilisant une méthode appelée spectroscopie d'impédance électrochimique dynamique [102]. Cette méthode a pour but d'évaluer les paramètres électriques du circuit équivalent. Les spectres d'impédance instantanée enregistrés jusqu'à 10 h montrent qu'une exposition de quelques heures ne suffit pas pour la détermination de l'efficacité de l'inhibition. Une étude de l'influence du pH et les chlorures sur le comportement électrochimique du Cu37Zn en présence du benzotriazole a été entreprise [103]. Les résultats de cette étude ont montré que, les valeurs des densités de courant anodiques sont considérablement plus petites dans des solutions tampons borate avec addition de benzotriazole par rapport à celles de la solution sans inhibiteur.

Le benzotriazole (BTA) et le 2-mercaptotriazole (MTRA) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour le laiton (70/30) dans HClO_4 0,1 M [127]. Les résultats montrent, que l'efficacité de ces deux inhibiteurs, calculée en utilisant la perte de poids, la méthode stationnaire et transitoire, était dans l'ordre BTA (~80%) > MTRA (~55%). Les études IR et CV ont montré les triazoles testés forment des complexes avec le laiton. L'étude MEB-EDAX a confirmé la formation d'un film sur la surface du laiton.

L'inhibition de la corrosion du laiton 70/30 par du benzotriazole (BTAH) dans du NaCl 0,1 M a été évaluée moyennant les courbes de polarisation et une analyse en solution [83].

Les résultats ont montré que, le BTA est un bon inhibiteur de corrosion anodique pour le laiton étudié. Une concentration de $1,2 \cdot 10^{-4}$ M de BTA dans une solution de NaCl 0,1 M n'est pas suffisante pour la protection contre la corrosion du laiton. Dans cette solution la déconcentration du laiton est entravée par la formation de ZnO, mais la corrosion du cuivre est augmentée. L'effet des atomes du zinc en surface sur la corrosion en laiton et le mécanisme d'inhibition du benzotriazole peut être observé à une faible concentration de benzotriazole. Comme le benzotriazole améliore la formation du complexe ZnO et / ou Zn-BTA, ces composés contribuent également à la passivité du laiton.

L'effet inhibiteur de deux inhibiteurs respectueux de l'environnement ; l'acide polyaspartique (PASP), Na_2WO_4 et leur synergie contre la corrosion des alliages Cu-30Zn et Cu-30Ni dans une solution d'eau refroidie simulée [100], a indiqué que PASP et Na_2WO_4 ont tous les deux un effet souhaitable d'inhibition pour les deux alliages. La combinaison de PASP et Na_2WO_4 a montré un bon effet synergique.

L'étude de l'inhibition de 2 - [(E)-pyridin-2-ylimino) méthyl] phénol et de 2 - [(pyridin-2-ylamino) méthyl] phénol, respectivement abrégés L1 et L2, sur la corrosion du laiton dans une solution de NaCl 0,1 M sous diverses conditions [85], a montré que L1 et L2, se révèlent être des inhibiteurs de corrosion efficaces dans le milieu corrosif étudié. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs. Ces inhibiteurs sont adsorbés sur la surface du laiton selon l'isotherme de Langmuir. Les molécules inhibitrices peuvent former un film chimisorbé très stable sur la surface du laiton, de sorte que des films auto-assemblés peuvent être formés. Ils agissent comme un film barrière et protègent le substrat en laiton contre la corrosion dans la solution de chlorure.

L'effet de l'addition de certains composés organiques de type tétrazolique: 1-phényl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (PMT), 1,2,3,4-tétrazole (TTZ), 5-amino- Le 1,2,3,4-tétrazole (AT) et le 1-phényl-1,2,3,4-tétrazole (PT) sur la corrosion du laiton dans une solution d'acide nitrique [87], a montré que le PMT est le meilleur inhibiteur et que l'efficacité inhibitrice suit la séquence : PMT > PT > AT > TTZ. Le PMT est adsorbé sur la surface du laiton selon le modèle isotherme de Langmuir. L'efficacité inhibitrice du PMT augmente avec la température dans la gamme de 25-50 ° C.

L'évaluation d'efficacité du 2-mercaptobenzothiazole (MBT) dans la protection contre la dézincification du laiton dans une solution à 3,5% de NaCl contenant 100 à 1000 ppm d'ions sulfure a été développé [88]. Les résultats montrent que la présence d'ions sulfure dans 3,5% de NaCl entraîne une augmentation significative de la vitesse de corrosion du laiton. La nature poreuse du film Cu_2S et la capacité de catalyse des ions sulfure sont responsables de cette augmentation. L'existence de MBT dans une solution de NaCl à 3,5% (pH 6,5) ne pouvait pas former un film polymère Cu-MBT rigide, épais et non perméable. Ainsi, en présence d'ions sulfure dans le milieu, le film CuMBT est aisément remplacé par le Cu_2S , ce qui entraîne une diminution significative de l'effet d'inhibition offert par MBT. L'efficacité de MBT dans la protection contre la dézincification du laiton dépend de la concentration des ions sulfure dans le milieu. Cette efficacité est annulée à des concentrations plus élevées d'ions sulfure.

L'efficacité du 1,3-bis-diéthylamino-propane-2-ol (DEAP) comme inhibiteur de corrosion volatile (VCI) pour le laiton dans de l'eau atmosphérique simulée a été étudiée par polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et mesures gravimétriques [90]. Il a été montré que le DEAP agit essentiellement comme inhibiteur anodique, ce qui retarde la dissolution anodique du laiton en bloquant les sites actifs sur la surface métallique. Les valeurs de la résistance de transfert de charge, augmentaient avec la concentration de DEAP et le temps d'immersion. Les résultats gravimétriques ont montré que le DEAP a une performance d'inhibition parfaite sur le laiton dans l'eau atmosphérique simulée, et l'efficacité d'inhibition du DEAP à 10 mM était de 94,3%. L'adsorption de la DEAP sur la surface en laiton obéi au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les mêmes auteurs ont comparé les performances électrochimiques de DEAP avec un autre inhibiteur, a savoir le 1-diéthylamino-propan-2-ol

(EAP) [91]. Le processus d'inhibition de l'EAP et du DEAP a été évalué par les courbes de polarisation et EIS. Les résultats indiquent que les composés étudiés se comportent comme de bons inhibiteurs anodiques pour le laiton dans l'eau atmosphérique simulée, et l'efficacité inhibitrice se trouve dans l'ordre suivant: DEAP > EAP.

La structure des inhibiteurs influence leur efficacité, raison pour laquelle le DEAP était le meilleur inhibiteur de corrosion en raison de sa configuration d'équilibre en favorisant ainsi la formation d'un film adsorbé stable. Le calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT a été très réussie et peut être utilisée pour comprendre le processus d'inhibition de la corrosion.

Une synthèse électrochimique du polypyrrole (PPy) sur le cuivre pur et le laiton a été réalisée avec succès dans du saccharinate de sodium et dans un milieu aqueux de pyrrole [93]. Le revêtement synthétisé sous plusieurs techniques électrochimiques est homogène et adhérent. Le comportement électrochimique à la corrosion des électrodes de cuivre et le laiton revêtues et non revêtues dans des milieux agressifs neutres et acides a été étudié. Les résultats montrent que les revêtements PPy sur les deux électrodes dans la solution de saccharinate de sodium améliorent la résistance de ces surfaces métalliques contre la corrosion.

L'inhibition de la corrosion des alliages Cu-20Zn-2Al (I) et Cu-31Zn (II) dans une solution de NaCl en utilisant des anions permanganate et phosphate a été évaluée [96]. Les résultats ont montré que les anions permanganate et phosphate agissent comme inhibiteurs pour la corrosion des deux échantillons d'alliage (I, II). L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'anions permanganate ou phosphate. La présence de ces anions inhibe la corrosion des échantillons d'alliage dans l'ordre : phosphate > permanganate. L'inhibition est due à l'adsorption des anions inhibiteurs sur la surface de l'échantillon.

L'effet synergique d'inhibition du 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et du Tween-80 sur la corrosion du laiton dans une solution de NaCl 0,2M a été entrepris [99]. Ces travaux, menés à l'aide des mesures stationnaires mettent en évidence l'effet synergique d'inhibition du MBT et du Tween-80 avec une amélioration significative de l'efficacité inhibitrice qui a été augmentée à 94,0% contre 79,0 et 62,5% obtenue en présence d'une concentration optimale de MBT et de Tween-80, respectivement. L'analyse de solution par

ICP a montré que le MBT et le Tween-80 sont capables de minimiser la dissolution du cuivre et du zinc.

L'action inhibitrice de certains composés organiques de la famille phenylhydrazone sur l'alliage Cu-30Zn dans une solution de HCl 2M a été étudiée [102]. Les résultats obtenus par perte de poids et les mesures stationnaires montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de ces inhibiteurs mais diminue avec une augmentation de la température. L'addition de KI à ces composés améliore les valeurs d'efficacité en raison de l'effet synergique. L'adsorption de ces composés sur la surface en laiton suit l'isotherme d'adsorption de Temkin.

L'effet des ions phosphate sur le comportement à la corrosion du laiton dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M dans des solutions acides (pH 2,1), neutres (pH 7,2) et alcalins (pH 12,3) a été entrepris [104]. L'étude a montré que les ions PO_4^{3-} pourraient inhiber la dissolution anodique du laiton dans une solution de Na_2SO_4 . L'effet d'inhibition des ions phosphate a été expliqué par la formation de complexes entre les ions phosphate et les produits de corrosion adsorbés physiquement sur la surface métallique. L'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température. Généralement, l'augmentation de la température a provoqué une augmentation de la vitesse de corrosion du laiton, quel que soit le milieu. Particulièrement dans des solutions de pH = 7,2 et 12,3, les ions phosphate ont été capables de ralentir la réaction anodique et ont présenté un effet inhibiteur plus élevé à une température de 293 K.

La dézincification du laiton est un problème qui a souvent été rencontré dans le processus de corrosion du laiton en solution aqueuse. Ainsi, les substances inhibitrices doivent être utilisées pour réduire la dissolution de ces matériaux métalliques. L'efficacité inhibitrice du 3-phényl-1,2,4-triazole-5-thione (PTS) comme inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans la solution de 3%NaCl a été étudiée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique et les mesures potentiodynamiques [105]. Les résultats ont montré que le PTS est un excellent inhibiteur. L'efficacité inhibitrice a augmenté avec l'augmentation de sa concentration. Les techniques spectroscopiques ont montré que le PTS peut également être utilisé en tant qu'inhibiteur de la dézincification du laiton dans la même solution.

Des monocouches auto-assemblées (SAM) du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (PropS-SH), de dodécyltriméthoxysilane (DTMS), de 3-aminopropyl (triméthoxy) silane (APS) et de chloropropyl (triméthoxy) silane (CPTMS) ont été étudiées pour évaluer l'influence de la structure de la molécule de silane sur la protection contre la corrosion en laiton dans une solution de chlorure de sodium [106]. Les résultats indiquent que les SAM de PropS-SH, CPTMS et DTMS ont inhibé la corrosion du laiton dans NaCl 0,2 M présentant un comportement de type mixte, tandis que l'APS n'était pas un bon inhibiteur. L'action inhibitrice du PropS-SH et du DTMS peut être expliquée par une chimisorption qui obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet de l'orthophosphate de sodium sur les caractéristiques protectrices des couches superficielles est étudié sur du laiton en contact avec de l'eau potable simulée, moyennement dure, fortement carbonatée et riche en chlorure [107]. La concentration optimale en inhibiteur est évaluée à partir de la composition, de l'épaisseur et de la résistance à la piqûre du film de surface. Cette couche est principalement composée d'oxyde-hydroxyde de zinc (II) et d'oxyde cuivreux. En ajoutant PO_4^{3-} , la qualité du film s'améliore, attribuée à l'incorporation de composés CuO ou Zn (II). Les changements sont évidents avec 5 mg l⁻¹ P et entre 10 et 20 mg l⁻¹ P aucune différence significative n'est observée. Les mêmes auteurs ont étudié la caractérisation superficielle du cuivre, du zinc et du laiton en contact avec l'eau du robinet, inhibée par des ions phosphate [108]. XRD, spectroscopie Raman et XPS ont été utilisés. Les résultats ont montré que lorsque le PO_4^{3-} est ajouté comme inhibiteur de corrosion, le film sur cuivre et laiton devient plus mince, plus dense et plus compact. Il a été démontré que les films présents sur le zinc sont également plus minces lorsque des phosphates sont présents. En outre, les diverses techniques de surface ont montré que dans les trois matériaux, le film change sa composition lorsqu'il est en contact avec l'eau inhibé.

L'inhibition contre la corrosion du laiton par des dérivés du thiadiazole dans l'eau de mer naturelle a été évaluée par des techniques électrochimiques stationnaires et transitoires [110]. L'étude a montré que l'efficacité inhibitrice des dérivés de thiadiazole, augmente avec l'augmentation de la concentration. L'adsorption de dérivés de thiadiazole sur la surface de laiton exposée à des solutions contenant un inhibiteur a été confirmé selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'analyse ICP-AES confirme que la

dézincification a été minimisée dans une plus grande mesure en présence de ces inhibiteurs.

Le comportement à la corrosion sous contrainte (CSC) du laiton dans la solution de Mattsson contenant diverses concentrations d'hydrogénophosphate disodique (DHP) a été étudié [113]. Les résultats confirment que la sensibilité du laiton au CSC et au stress induit par le film diminue avec les concentrations de DHP croissantes. Les mesures électrochimiques montrent que le DHP inhibe la CSC en formant un film de phosphate de cuivre et de phosphate de zinc sur la surface de laiton. Ce film, à son tour, inhibe la formation du film de ternissement et la dézincification et diminue la contrainte induite par le film.

Le comportement de l'alliage Cu₃₇Zn en présence de purine à différentes concentrations dans une solution de Na₂SO₄ neutre et faiblement alcaline a été étudié [114]. Les courbes de polarisation ont montré que la purine agit comme un inhibiteur de type mixte. L'effet protecteur de la purine est causé par la formation d'une couche protectrice à la surface de l'alliage. Cette couche augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption de la purine sur la surface de laiton se déroule selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La 6-méthyl-2-thioxopyrimidinone (MTP), 6-phényl-2-thioxopyrimidin-4-one (PhTP) et 5-cyano-6-phényl-2-thioxopyrimidin-4-one (CPhTP) ont été testés contre la corrosion du laiton dans une solution de H₂SO₄ 0,1 M à 300 ° C [116]. Ces composés inhibent la corrosion du laiton même à des concentrations très faibles. Les courbes de polarisation anodique du laiton dans du H₂SO₄ 0,1 M en présence de concentrations plus élevées de PhTP ont montré une passivité indiquant la formation du complexe peu soluble [Cu (PhTP)]⁺. Le calcul des paramètres d'activation de la réaction de corrosion du cuivre en absence et en présence des inhibiteurs a indiqué que la présence du groupe cyano dans le composé CPhTP favorise l'adsorption chimique de l'inhibiteur à la surface du métal.

Pour évaluer le comportement électrochimique du laiton dans un système d'eau de refroidissement simulé en présence du 2,5-bis (n-méthylphényl) -1,3,4-oxadiazole avec (n = 2,3,4) noté n-MPOX, en utilisant la polarisation potentiodynamique (PP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été réalisées [118]. Les résultats ont montré que les

dérivés d'oxadiazole ralentissaient à la fois les processus cathodiques et anodiques et agissaient ainsi en tant qu'inhibiteurs de type mixte. De bonnes performances ont été obtenues avec le 3-MPOX et le 4-MPOX par rapport au 2-MPOX. L'efficacité d'inhibition a suivi la séquence : 3-MPOX (91%) > 4-MPOX (90%) > 2-MPOX (50%). L'addition de 20 ppm de biocide a montré une meilleure inhibition (mélange 1 (95%) de mélange P 2 (94%). De tels résultats ont été considérés comme un effet de synergie entre les molécules d'oxadiazole et CTAB pour protéger la surface du laiton contre la corrosion et la biocorrosion. Les mesures d'EIS, en accord avec les données de PP, ont démontré les propriétés inhibitrices des molécules d'oxadiazole corroborant une fois la séquence d'inhibiteurs d'oxadiazole obtenue avec les courbes de polarisation et part l'action synergique avec CTAB .

La performance inhibitrice de deux dérivés du thiophénol, à savoir le 4-aminothiophénol (4-ATP) et le disulfure de 4-aminophénol (4-APD) sur le comportement à la corrosion du laiton 65Cu-35Zn dans du HNO₃ 0,5 M [120], a montré que les deux composés ont un bon effet inhibiteur. Les courbes de la polarisation ont confirmé que les composés doivent être classés comme inhibiteurs cathodiques parce qu'ils font une diminution significative de la branche du courant cathodique par rapport à la branche anodique. Les courbes d'impédance électrochimique révèlent qu'en absence de molécules inhibitrices, la droite de Warburg à basses fréquences apparaît. Cette droite se conserve à faible concentration d'inhibiteur tandis qu'à une concentration d'inhibiteur plus élevée il n'y a pas d'élément de Warburg dans le circuit équivalent indiquant une diminution significative de la vitesse de corrosion. L'adsorption des inhibiteurs présents obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'effet de Variamine Blue B (4-amino-4'-méthoxydiphénylamine-chlorure de diazonium, VBB) sur la corrosion de l'alliage Cu-35Zn (laiton) en milieu NaCl a été étudié à différentes concentrations et températures [121]. Selon les résultats expérimentaux, l'efficacité des inhibiteurs augmentait avec l'augmentation de la température et la VBB réduisait la vitesse de corrosion en agissant comme un inhibiteur de type mixte. Les résultats électrochimiques et optiques ont révélé que les molécules de VBB étaient maintenues de façon persistante sur la surface du laiton même après 120 h.

L'effet d'inhibition de la corrosion du sulfaméthoxazole (SMX) sur le laiton esthétique a été étudié dans l'eau de pluie acide synthétique [124]. Il a été découvert que SMX inhibe

la corrosion du laiton et que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration. Un essai d'immersion de longue durée a montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec le temps d'immersion. La caractérisation de surface réalisée par des analyses FT-IR, optique et SEM a permis d'établir que MEB agit comme inhibiteur en formant une couche protectrice.

Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables.

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

L'effet des feuilles de *C. Papaya* (papaye) et des extraits de *C. Sinensis* (thé) en tant qu'inhibiteur organique "vert" sur la corrosion de l'alliage Cu-35Zn dans 1M HNO₃ (nitrique Acide) a été étudié [111]. Des techniques de mesure de la perte de poids et des techniques de mesure du potentiel ont été utilisées pour le travail expérimental. L'extrait de thé a été obtenu à partir des feuilles de thé vert. Les résultats obtenus ont montré une inhibition efficace de la corrosion des extraits sur les éprouvettes en laiton dans l'acide nitrique 1M utilisé. Les différentes concentrations d'extraits combinés ont également donné de bonnes performances d'inhibition de la corrosion. Ils ont également présenté des synergies de réaction de corrosion efficaces.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du laiton à l'aide d'extrait végétal naturel, *Camellia sinensis*, dans des solutions de Na₂SO₄ 0,1 M pH 7 et pH 4 a été effectué par des techniques électrochimiques et microscopie électronique à balayage [117]. Les résultats indiquent que l'extrait présente une bonne efficacité inhibitrice. Cette efficacité augmente avec le temps d'immersion. Dans la solution corrosive, le processus de corrosion conduit à la formation d'une patine d'oxyde foncé à pH 7 et induit une morphologie de corrosion localisée à pH 4. La présence d'extrait peut éviter à la fois la patine foncée et la formation de fosses.

L'efficacité de l'extrait de *Thymus vulgaris* (TVE) comme inhibiteur de corrosion non toxique pour le laiton dans HNO_3 1M a été testée [117]. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait dans la solution de HNO_3 et diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption de l'extrait sur la surface du laiton dans la solution acide obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré la formation d'un film protecteur sur la du laiton en présence de TVE.

L'efficacité protectrice d'une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion «verts» à savoir le carbonate de cérium (CAC), sur le laiton dans une solution de 3% NaCl a été étudié à la température ambiante [123]. L'efficacité inhibitrice maximale est de 84%, obtenu avec une concentration de 100 ppm de l'inhibiteur. La vitesse de corrosion a diminué d'un facteur de 3,5 en présence de CAC, ce qui suggère que la méthode étudiée est prometteuse.

L'extrait d'*Allium sativum* (ail) en tant qu'inhibiteur de corrosion pour protéger le laiton dans 0,5 M de HNO_3 a été étudié [128]. Les résultats obtenus ont montré une performance d'inhibition croissante avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. La meilleure performance d'inhibition a été obtenue avec la concentration d'ail à 100% (telle qu'extraite). Les résultats de ba et bc ont indiqué que l'inhibiteur est de type mixte. Le même extrait a été étudié pour protéger le laiton contre la corrosion dans une solution de HCl 0,5 M [129]. Les résultats obtenus ont montré une inhibition de la corrosion efficace de l'extrait d'ail dans les différentes concentrations. Bien qu'il y ait une augmentation incohérente des performances d'inhibition avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. La seule performance d'inhibition de corrosion appréciable a été obtenue avec la concentration d'ail à 100% (telle qu'extraite). Un inhibiteur de type mixte a été indiqué par les résultats de ba et bc.

L'influence d'extrait de *Ceratonia siliqua* sur la corrosion du cuivre et du laiton dans une solution d'acide nitrique aqueux 1 M a été examinée [130]. Les résultats indiquent que la *C. siliqua* montre une bonne action inhibitrice contre la corrosion du cuivre et du laiton dans 1 M HNO_3 . L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et diminue avec l'élévation de la température. L'adsorption de *C. siliqua* sur

le cuivre et le laiton est physique et obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. C. siliqua est un bon inhibiteur et agit comme inhibiteur cathodique.

L'étude d'un extrait aqueux de feuilles de tabac en tant qu'inhibiteur de corrosion pour protéger le laiton dans des solutions acides (acide chlorhydrique et nitrique) à une concentration de 1 M, a été effectuée [131]. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait présente une efficacité inhibitrice importante. Cette efficacité augmente avec la concentration d'inhibiteur, mais diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.

L'effet de l'extrait de *Valoniopsis pachynema* de l'algue marine sur l'inhibition de la corrosion du laiton dans l'acide phosphorique a été étudié [132]. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration d'extrait et diminue avec l'élévation de la température. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du laiton est exothermique, physique et spontanée. Des techniques d'étude de surface (FT-IR et SEM) ont été réalisées pour déterminer la nature inhibitrice de l'extrait d'algue sur la surface de laiton.

1.3.4. Inhibiteurs des Cupronickels

L'étude de l'influence de l'ATA sur la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans NaCl 3% non pollué et pollué par les ions sulfures et l'ammoniaque a été examinée. Dans les solutions en NaCl 3% non pollué et pollué par les ions sulfures [77], les résultats montrent que les sulfures accélèrent la corrosion de l'alliage à NaCl 3%, l'ajout d'ATA à une concentration de 10^{-4} M, a inhibé le processus de corrosion anodique et cathodique en établissant un film très mince sur la surface métallique. L'efficacité inhibitrice était plus élevée lorsque la solution contient les ions sulfure. Dans l'autre côté, la corrosion de Cu-30Ni en présence d'ATA dans NaCl 3% contenant de l'ammoniaque [78], montre que l'addition de l'ATA supprime complètement le pic de courant observé lors de la transition actif-passif révélé en son absence. Il a été constaté également que l'efficacité d'ATA augmente avec la durée d'immersion.

Le Bitriazole (BiTA) a été peu étudié en inhibition de la corrosion du cuivre et ses alliages. L'étude électrochimique de l'inhibition de l'alliage Cu-30Ni par le Bitriazole [75], dans 3%NaCl en l'absence et en présence des sulfures, montre que ce composé présente une efficacité inhibitrice de l'ordre de 94% à 10^{-3} M en milieu non pollué. En présence de

sulfures, elle est de 98%. En substituant les ions sulfure par l'ammoniaque et pour le même alliage [82], les auteurs ont montré que le BiTA agit en modifiant à la fois les processus cathodique et anodique à l'interface alliage / électrolyte et en formant un film d'inhibiteur à la surface de l'alliage Cu-30Ni. L'efficacité inhibitrice calculée augmente avec la concentration du BiTA et avec la durée d'immersion.

Allam et al ont étudié l'effet du benzotriazole contre la corrosion de l'alliage Cu-10Ni dans une solution NaCl propre et polluée par les ions sulfure. La présence de 2ppm des ions sulfure entraîne une diminution d'efficacité inhibitrice du BTAH [80]. Ceci a été illustré par des mesures de perte de poids. En présence d'une forte concentration de BTAH, des mesures de diffraction des rayons X révèle l'absence de sulfure de cuivre dans le film de produit de corrosion pendant l'examen métallographique qui a révélé un très faible degré de corrosion. Les mêmes auteurs [95, 98], ont trouvés que, une concentration de 10^{-4} M de BTAH favorise la corrosion localisée de l'alliage Cu10Ni dans une solution de 3,4%NaCl polluée par 2 ppm d'ions sulfure. Une concentration de BTAH $\geq 5 \times 10^{-4}$ M inhibe la réaction de corrosion dans la solution NaCl propre et polluée par les ions sulfure.

La caractérisation du film protecteur formé par le benzotriazole sur la surface de l'alliage cuivre-nickel 90/10 dans une solution désaérée de H_2SO_4 a été étudiée [97]. Les mesures de la spectroscopie Raman montrent que le film de protection est constitué par le $[Cu(I)BTA]_n$ complexe polymère et que les molécules BTAH sont également adsorbés sur la surface de l'électrode. Des études électrochimiques du cuivre et du nickel à 0,5 mol.l⁻¹ H_2SO_4 en présence et en l'absence de BTAH ont également été faites comme une aide à l'interprétation des résultats. L'énergie libre d'adsorption calculée de la benzotriazolite cuivreux à la surface de l'alliage est en accord avec la valeur pour le cuivre pur.

L'inhibition de la corrosion de Cu-Ni (90/10) dans l'eau de mer non pollué et polluée par 10 ppm des ions sulfure par 1,2,3-benzotriazole a été étudiée [112]. Les mesures de polarisations ont montré que le BTAH agit comme un inhibiteur mixte. L'impédance de polarisation, et des études de perte de poids ont montré que l'efficacité inhibitrice de BTAH varie entre 99,97 et 99,30% selon les conditions. Les analyses de surface moyennant XPS et SEM-EDX confirment la présence d'un film de BTAH protecteur sur la surface de l'alliage. Cette fois ci les mêmes auteurs ont étudié la performance de l'inhibiteur 5-(3-aminophényl)

tétrazole (APT) pour inhiber la corrosion de l'alliage Cu-Ni (90-10) dans l'eau de mer synthétique propre et polluée par 10 ppm d'ions sulfure [115]. Les résultats montrent que l'APT agit sur les deux processus cathodique et anodique. L'efficacité inhibitrice, déterminée par les mesures électrochimiques augmente avec la concentration et le temps d'immersion. Des études MEB-EDX confirment l'absence de toute corrosion et la présence d'un film APT protecteur sur la surface de l'alliage.

La corrosion et les comportements de passivation de deux alliages Cu-5Ni et Cu-65Ni ont été étudiés dans une solution de 0,25 M Na₂SO₄ + 0,05 M H₂SO₄ à pH 2.0 [81]. Les résultats ont montré que, l'inhibition de la corrosion de ces deux alliages dépend de la teneur en Ni et de la structure de l'acide aminé utilisé. Les molécules non ramifiées à longue chaîne sont plus efficaces dans l'inhibition de la corrosion. L'adsorption de surface des acides aminés dans des solutions acides est renforcée en présence de petites quantités (0,1mM) d'ions iodure. Les alliages de teneur plus élevée en nickel ont des couches d'adsorption plus épaisses et plus résistives. Les mêmes auteurs [86] ont étudié l'inhibition contre la corrosion des mêmes alliages moyennant les mêmes inhibiteurs mais dans une solution NaCl. Cette étude a montré que l'addition de petites quantités d'acides aminés naturels, par ex. 0,1mM de glycine à la solution corrosive inhibe la corrosion des alliages Cu-Ni. L'acide aminé agit comme un inhibiteur efficace, en particulier avec des alliages à faible teneur en Ni (Cu-5Ni) avec une efficacité inhibitrice d'environ 85%. Le mécanisme du processus d'inhibition de la corrosion est basé sur l'adsorption de l'acide aminé sur les sites de corrosion actifs et / ou le dépôt de produits de corrosion avec formation d'une couche 3-D sur la surface d'alliage. La cystéine avec ses deux centres d'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et représente le meilleur inhibiteur pour la corrosion de Cu-5Ni. L'énergie libre calculée d'adsorption de cystéine sur Cu-5Ni (-37,81 kJ mol⁻¹) révèle une forte adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface de l'alliage.

L'effet inhibiteur du 2-mercaptobenzimidazole (MBI) contre la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans 3%NaCl aéré, pollué par l'ammoniac, a été développé [89]. Les résultats obtenus indiquent que le MBI agit comme un bon inhibiteur de type mixte retardant les réactions anodiques et cathodiques. Une augmentation de la concentration en MBI entraîne une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité d'inhibition.

L'effet inhibiteur de quelques azoles à savoir le 3-amino-1,2,4-triazole (ATA), le 3-4'-bitriazole -1,2,4 (BiTA) et le 2-mercaptobenzimidazole (MBI) a permis de suivre leur l'évolution contre la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de 3% NaCl pollué par l'ammoniac [109]. Les résultats ont montré que les inhibiteurs testés agissent comme un bon inhibiteur de type mixte retardant les réactions anodiques et cathodiques. Une augmentation de la concentration des inhibiteurs entraîne une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice.

L'étude de l'inhibition de l'alliage Cu-10Ni dans le milieu avec une solution NaCl 0,5M avec et sans NALCO à base d'amines à température ambiante à diverses concentrations a été étudié par les méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires [122]. L'addition d'inhibiteur a modifié les caractéristiques de l'interface Cu-10Ni / NaCl 0,5M pH 7,25. Tous les trois procédés électrochimiques révèlent que le NALCO s'est avéré être un excellent inhibiteur pour l'alliage avec 35 ppm. Des études d'examen de surface effectuées par EDX confirment la présence d'un film protecteur sur la surface de l'alliage. Cet inhibiteur peut être appliqué dans des circuits de réfrigérant utilisant de l'eau de mer comme un fluide de refroidissement. L'effet du 3-méthyl 4-amino 1,2,4 triazole (MATA) sur le comportement à la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de 3%NaCl est étudié à 298 K par des mesures de perte de poids, polarisation potentiodynamique et Spectroscopie d'impédance (EIS) [125]. L'étude électrochimique a montré que le produit MATA testé présente une bonne efficacité inhibitrice après un court et long temps d'immersion. Des mesures de polarisation ont montré que le composé organique étudié est un inhibiteur de type mixte. L'inhibiteur s'adsorbe facilement sur la surface au potentiel de corrosion et forme un complexe protecteur avec l'ion Cu (I), contrôlant l'alliage contre la corrosion. Les études d'impédance montrent que le changement de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité de double couche (C_{dl}) est lié à l'adsorption de l'inhibiteur organique sur la surface du métal, conduisant à la formation d'un film protecteur.

I.4. Synthèse et problématique de l'étude

Cette revue bibliographique a permis de mettre en évidence les paramètres pertinents en corrosion aqueuse des alliages du cuivre à savoir l'alliage Cu-30Ni et Cu-40Zn.

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

Concernant les facteurs liés au milieu, on trouve premièrement que l'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35%. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [134].

En deuxième lieu, le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons à tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [134].

D'autre côté, on trouve que les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [135].

L'augmentation de la température accélère généralement les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [135].

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir :

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.
- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [133].

Pour ralentir la vitesse de dissolution des subjectiles et prolonger la durée de vie, on recourt aux diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'il procède [136]. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation. Il existe divers moyens de préventions focalisées sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons voir dans la Figure 1.3 [137]. Les méthodes de protection sont divisées par convention en trois groupes :

- **Méthodes électriques** : reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant, et se résume en la protection cathodique ; cette méthode consiste à abaisser le potentiel électrochimique du métal à une valeur telle qu'aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. Le courant de protection peut être délivré, soit par un générateur de courant continu (courant imposé); soit correspondre au courant de dissolution anodique d'un métal plus

électronégatif court-circuité avec l'ouvrage métallique à protéger (anodes sacrificielles).

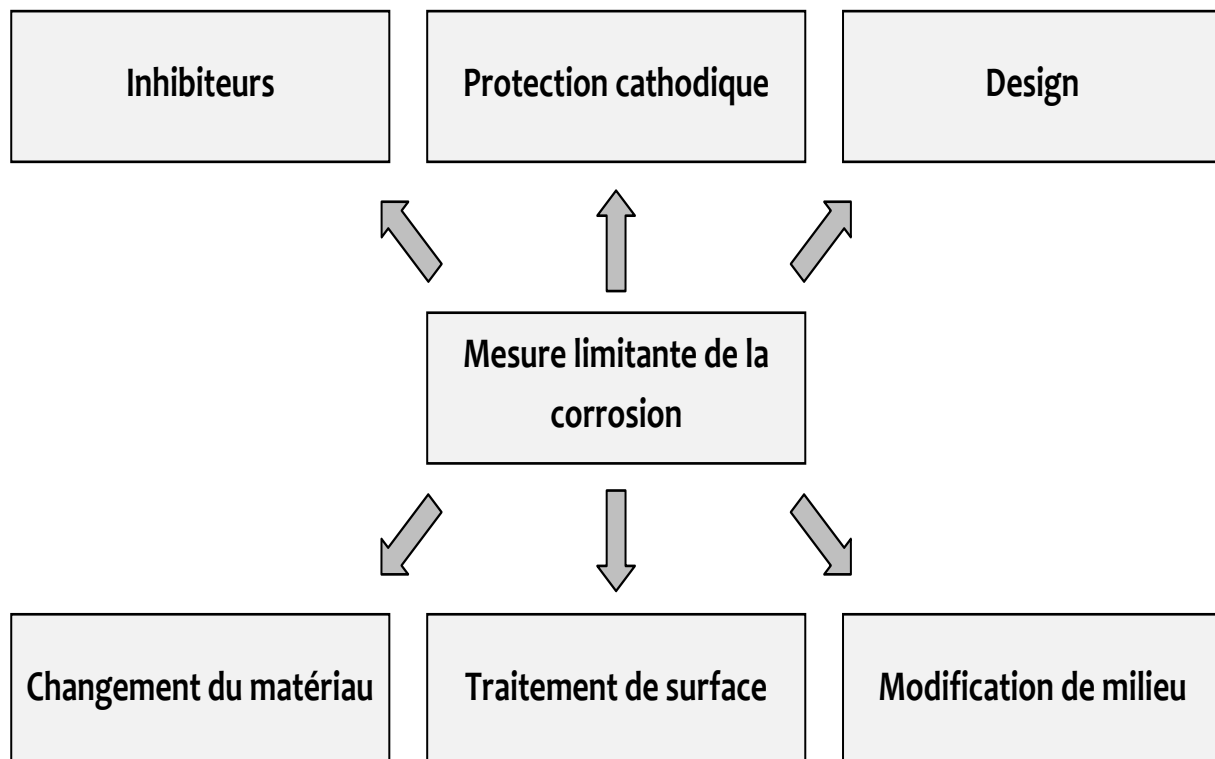


Figure I.3 : Moyens de prévention de la corrosion

- **Méthodes de protection fondées sur la variation des propriétés du métal corrodant (par revêtement) :** ce sont des méthodes qui ont pour but de modifier la nature ou les caractéristiques physico- chimiques de la surface.
- **Méthodes fondées sur la variation des propriétés du milieu corrosif (inhibition) :** ces méthodes consistent à isoler le métal du milieu environnant en agissant sur :
 - ✓ La diminution de la température ;
 - ✓ La diminution de la vitesse ;
 - ✓ L'élimination de l'oxygène et des oxydants ;
 - ✓ La modification de la concentration

D'une manière générale les inhibiteurs doivent :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);
- Sont stables en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis- à vis des oxydants ; Sont stables aux températures d'utilisation ;
- Sont efficaces à faible concentration ;
- Sont compatible avec les normes de non- toxicité ;
- Sont peu onéreux [137].

Chapitre II : Techniques Expérimentales et Méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimique de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1. Matériaux

Le cuivre et ses alliages sont des matériaux largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles ; leurs applications s'étendent dans les industries thermiques, les industries microélectroniques et les équipements de navires maritimes. Les alliages du cuivre sont caractérisés par une bonne résistance à la corrosion à l'eau de mer. Ceci peut

justifier l'utilisation croissante d'échangeurs thermiques contenant ces alliages dans les centrales thermiques installées en bord de mer.

Les matériaux testés dans cette étude sont : Cu-30Ni et Cu-40Zn

- La composition chimique de l'alliage monophasé du cuivre et du nickel est donnée dans le Tableau II.1 :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage Cu-30Ni

Elément	Cu	Ni	Fe	Mn
Teneur (%)	69.3	29.6	0.4	0.7

- La composition des laitons est donnée dans le Tableau II.2 :

Tableau II.2 : Composition chimique des 'alliages Cu-40Zn

Elément	Cu	Zn	Fe	Pb	Al	Si
Teneur (%)	57.81	38.89	1.04	1.44	0.33	0.40
Teneur (%)	60.61	39.19	-	-	0.12	0.08

II.2 Cellule et électrolyte

La cellule utilisée est une cellule en verre "Pyrex" dans laquelle des orifices permettent l'introduction des trois électrodes. Celles-ci sont reliées à un potentiostat E&GG Model M352 pour le tracé des courbes de l'impédance électrochimique (SIE) avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s dont les domaines de fréquences s'étendent de 10 mHz à 100 kHz d'une part, et à un potentiostat/galvanostat de type PGP201 pour le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel d'autre part, pilotés par un ordinateur.

L'électrode de référence est une électrode d'argent Ag/AgCl et la contre électrode est une grille en platine de grande surface.

Les électrodes de travail, sont constituées d'un barreau :

- de Cu-30Ni de 1,2 cm² de section,
- de Cu-40Zn de 1,2 cm² de section,

Ces électrodes sont enrobées dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte [78, 89, 109, 138-139].

Avant chaque essai, l'échantillon est poli mécaniquement à l'aide d'un papier abrasif au carbure de silicium de grade 1000 et rincé à l'eau distillée.

Les milieux corrosifs sont des solutions de NaCl 3% et de NaCl 3% en ajoutant H₂S de concentration 2 ppm en S²⁻ pour étudier la pollution industrielle par les ions sulfures en milieu marin.

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail sont :

- 2-Mercaptobenzimidazole (MBI) (commercialisé, Fluka),
- N-décyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀) (synthétisé) [140]
- 3-méthyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) (synthétisé) [145]
- 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) (synthétisé) [146]

Les formules développées des différents inhibiteurs utilisés sont données dans la Figure II.1.

II.3. Mesures de perte de poids

La méthode de mesure de perte de poids a été effectuée avec des coupons rectangulaires de l'alliage Cu-30Ni (5 cm x 3 cm x 0,3 cm). Les coupons ont été immergés dans 300 ml d'une solution de NaCl 3% avec et sans inhibiteur pendant 5 jours à température ambiante (25 ° C). Ensuite, les coupons ont été rincés à l'eau distillée et les produits de corrosion ont été enlevés en immergeant les coupons à 6% de H₂SO₄ pour 20 s. Puis les coupons ont été rincés à l'eau distillée, nettoyés avec de l'acétone, séchés et pesés. Des doubles tests ont été menés pour chaque expérience.

Le taux de corrosion CR et l'efficacité d'inhibition E_{CR} (%) au cours de la période d'exposition ont été calculés en utilisant les équations suivantes [144] :

$$CR = \frac{87.6 \times W}{D \times A \times T}$$

$$E_{CR} = \frac{CR - CR_{inh}}{CR} \times 100$$

où W est la perte de poids en (mg), T le temps d'immersion (en heures), A l'aire des coupons (cm^2), D la densité de l'échantillon en (g/cm^3), CR_{inh} et CR sont le taux de corrosion du matériau étudié en présence et en l'absence d'inhibiteur, respectivement.

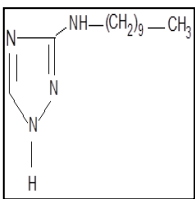
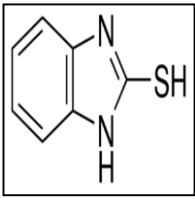
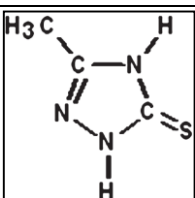
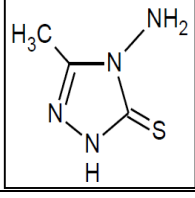
Composé	Abréviation	Structure
N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole	TN ₁₀	
2-Mercaptobenzimidazole	2-MBI	
3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione	MTS	
4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione	MTSNH	

Figure II.1 : Inhibiteurs organiques utilisés

I.4. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance) permet, quant

à lui, d'accéder à la vitesse de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

I.4.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [145].

I.4.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation.

I.4.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ou courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut être caractérisée sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de la surtension appliquée.

➤ Principe général

Lorsqu'un métal est plongé dans un milieu électrolytique quelconque, il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique (de travail), son état

stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel, les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...).

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

Trois types de courbe polarisation ont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- **Cinétique d'activation** : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré. La vitesse de corrosion est alors déterminée par la loi de Tafel à partir de l'extrapolation des courbes intensité-potentiel (Figure II.2a).

$$E = b \log I + a$$

- **Cinétique de diffusion (ou de transport de matière)** : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou la rotation de l'électrode de travail (Figure II.2b).
- **Cinétique mixte** : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{I}{I} = \frac{I}{I^*} + \frac{I}{I_L}$$

Où I est le courant mesuré, correspond au processus mixte, I^* le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite. Cette relation nous permet d'obtenir une relation linéaire de type Tafel avec I_{corr} , obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (Figure II.2c).

Cette technique reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes. Donc, l'utilisation de la méthode transitoire devient alors indisponible.

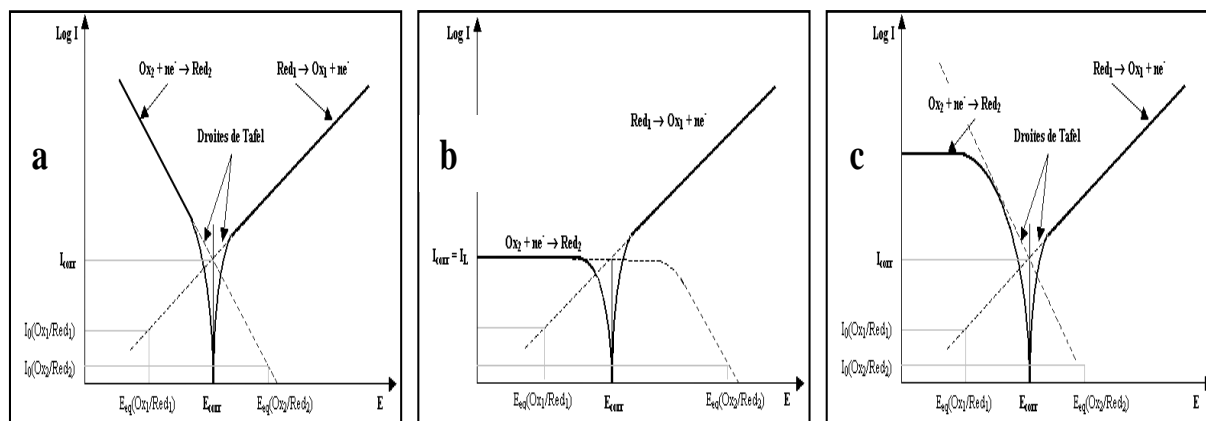


Figure II.2 : Représentation schématique des courbes intensité-potential caractéristiques d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c)

1.4.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Parmi les différentes méthodes transitoires, la méthode d'impédance est la plus utilisée en corrosion. Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale [146-147] de faible amplitude du potentiel. On superpose une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion.

Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou du film passif.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charges, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode, est un processus très rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de double couche (C_d).

Le couple R_t - C_d apparaît en général dans le domaine des fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou l'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses.

Le principe de cette technique consiste à superposer, en un point de fonctionnement i d'une courbe i - E stationnaire de coordonnées (E_p, i_p) de la fonction continue choisie, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude afin d'opérer dans des conditions de linéarité. Comme nous l'avons signalé plus haut, le spectre d'impédance peut être relevé par deux modes différents de régulation de l'interface, potentiostat ou galvanostat.

I.4.3. Représentation du spectre d'impédance

Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de Z ($|Z|$) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part et le déphasage (φ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part. L'impédance peut être représentée aussi dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement R_e et I_m . Cette représentation paramétrique en fréquence est appelée diagramme de Nyquist. Il est important de noter que les fréquences où l'impédance est définie dans cette présentation. En électrochimie, les composantes imaginaires négatives sont présentées vers le haut sur l'axe des ordonnées. Dans ce travail, nous avons choisi cette dernière pour représenter nos diagrammes. Les figures suivantes présentent un exemple de diagrammes d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples.

➤ *Transfert de charge*

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la Figure II.3. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique). En l'absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation.

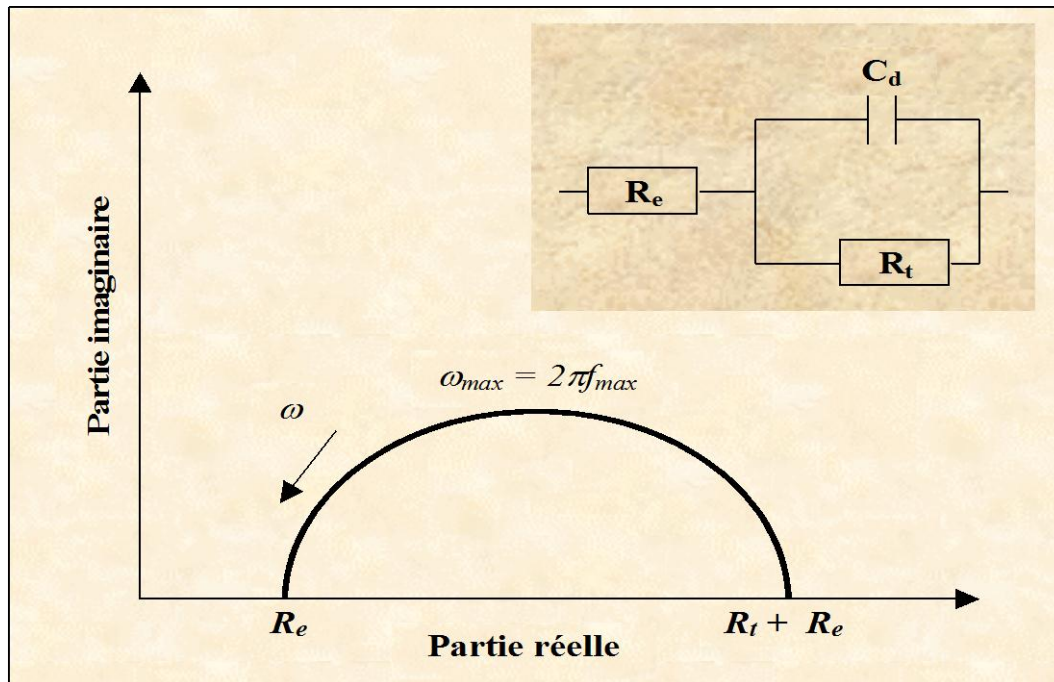


Figure II.3 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation

➤ **Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie**

Sur le palier de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation (R_p) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (figure I.4), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg Z_w . Elle est représentée dans ce cas par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de la pente 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_w = \sigma \cdot (j \cdot \omega)^{-0.5}$$

Avec :

$$\sigma = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2} \left(\frac{1}{D_{ox}^{0.5} \cdot C_{ox,\infty}} + \frac{1}{D_{red}^{0.5} \cdot C_{red,\infty}} \right)$$

D est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), les indices ox et red indiquent respectivement une espèce oxydée et réduites, C_∞ la concentration au sein de solution ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

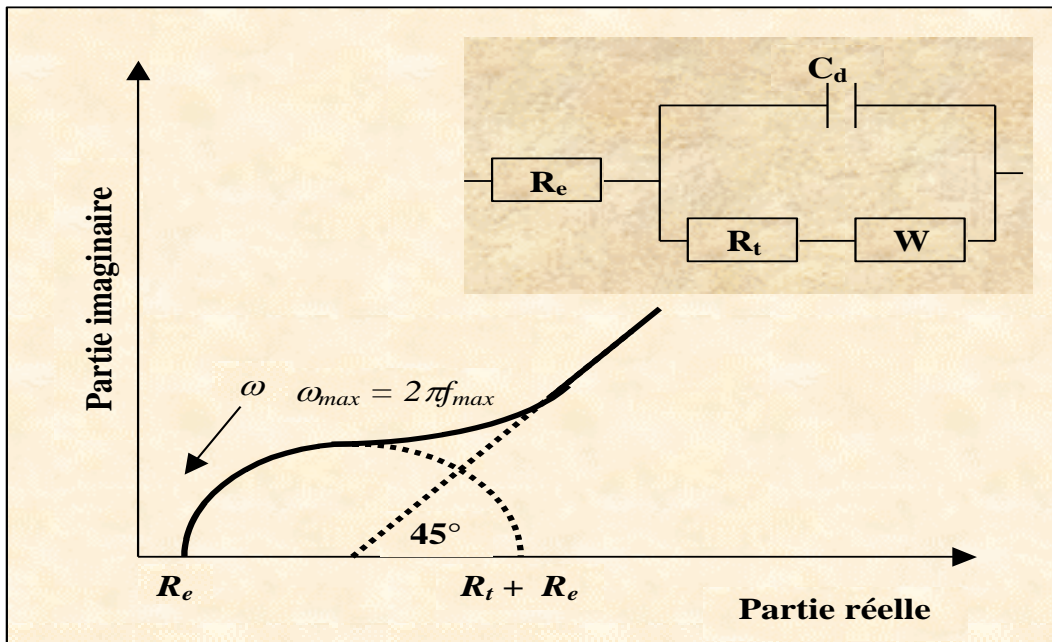


Figure II.4 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

➤ **Diffusion dans une couche d'épaisseur finie**

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la Figure II.5. La limite à hautes fréquences, de ce demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e . Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche à l'axe de réelle.

Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation R_p . Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent représenté sur la figure II.5. La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte R_e , la résistance de transfert de charge R_t , la résistance de polarisation R_p et la capacité de double couche C_d . L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0.731 \cdot \frac{R_D}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_D}$$

avec τ_D est la constante de temps de diffusion.

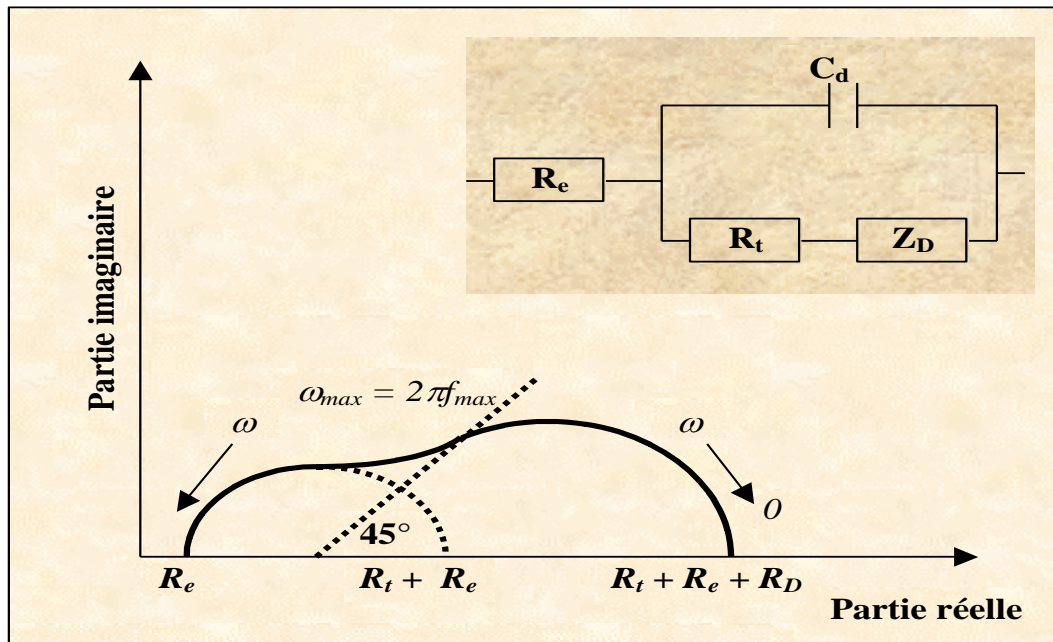


Figure II.5 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

II.4.4. Montage expérimental

Le montage électrochimique illustré dans la Figure II.6 comprend :

- Une cellule électrochimique à 3 électrodes,
- Un variateur de vitesse de type CTV 101 de chez Radiometer,
- Un potentiostat E&GG Model M352 pour le tracé des courbes de l'impédance électrochimique (SIE),
- Un potentiostat/galvanostat de type PGP201 pour le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel d'autre part
- Un micro-ordinateur

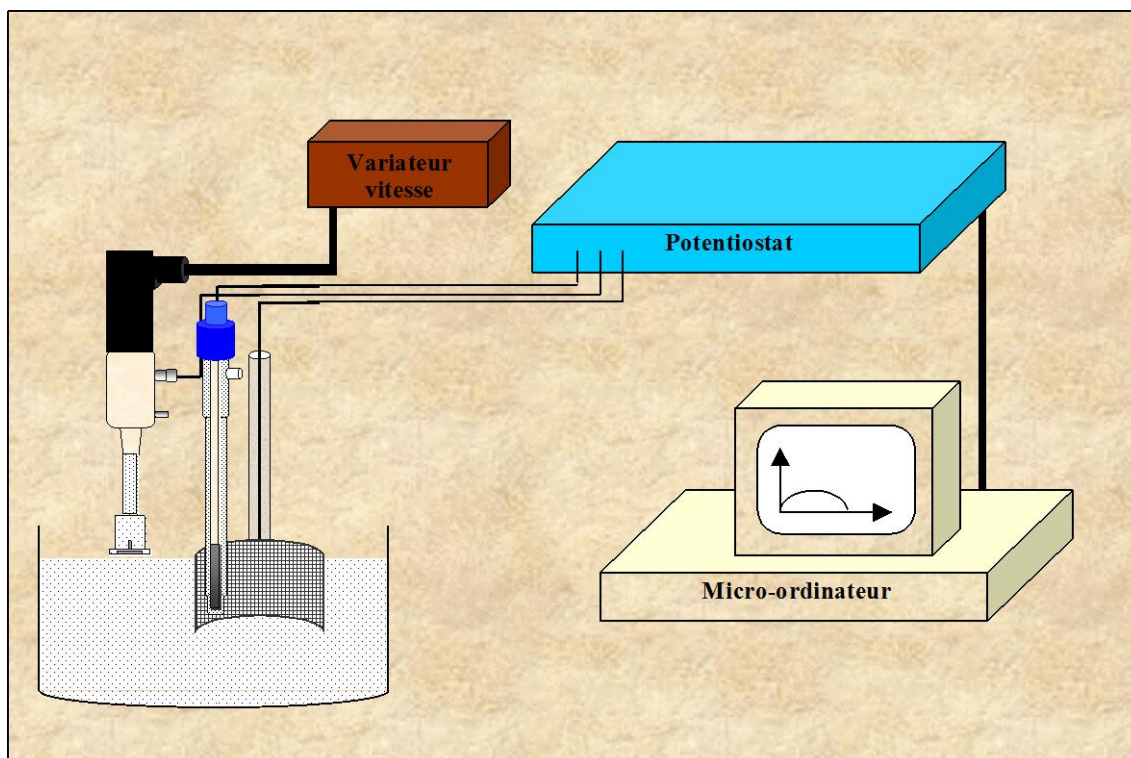


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental

II.5. Méthode d'analyse de surface - Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe du microscope électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électron finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple par carbone ou encore à l'or.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X caractéristiques de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser.

Chapitre III : Résultats & Discussions

III.1. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% non polluée et polluée par les ions sulfure par du 2-Mercptobenzimidazole (MBI) (Article 1)

III.1.1. Introduction

Les alliages cupronickel connaissent de nombreuses applications industrielles. Leur résistance à la corrosion, en milieu chloruré, est en général satisfaisante. Cependant, si ces alliages se trouvent en contact avec de l'eau de mer polluée par des sulfures, ils seront exposés à des conditions corrosives sévères.

L'étude du comportement électrochimique de l'alliage Cu-30Ni en milieu NaCl 3% propre et pollué par l'ammoniac et par les ions sulfure en l'absence et en présence de 2-MBI, a été menée à l'aide d'une électrode à disque tournante. L'étude de la cinétique du processus interfacial a été menée au moyen des courbes courant - tension et spectroscopie

d'impédance électrochimique (SIE). L'état de la surface de l'électrode a été suivi à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB).

III.1.2. Résultats et discussions

III.1.2.1. Etude gravimétrique

Les résultats des études gravimétriques de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de 3%NaCl aérée non polluée et polluée par les ions sulfure en l'absence et la présence de deux concentrations différentes de 2-MBI (0,5mM et 1mM) sont obtenus après une période d'immersion de 5 jours. Les concentrations de 2-MBI sont choisies sur la base des efficacités d'inhibition obtenues à partir des études électrochimiques dans le contexte d'une étude détaillée publiée précédemment. A 1mM de 2-MBI, on obtient une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95 et 98% dans la solution de NaCl3% non polluée et polluée par les ions sulfure respectivement. Les résultats des études gravimétriques ont montré que 2-MBI est un excellent inhibiteur.

Dans le contexte des études publiées, nous nous limiterons ici aux résultats à 1mM d'inhibiteur. La cinétique d'inhibition de la corrosion a été examinée avec des courbes de polarisation et une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ensuite, la morphologie et les produits de corrosion couvrant la surface de l'électrode ont d'abord été analysés par MEB en l'absence et en présence d'inhibiteur.

III.1.2.2. Les courbes de polarisation

Les courbes cathodiques et anodiques de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl3% aérée en l'absence et en présence des ions sulfure, sans et avec addition de 1mM de 2-MBI ont été tracées à partir d' E_{corr} après une immersion de 1heure. La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 1000 tr/mn.

➤ *En l'absence d'inhibiteur*

Dans la branche cathodique, l'addition d'ions sulfure dans la solution de 3%NaCl entraîne, un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et une augmentation de la vitesse de corrosion. La courbe cathodique présente une forme

similaire à celle obtenue dans la solution NaCl 3% et un plateau de diffusion de courant caractéristique du transport de l'oxygène dissous vers l'électrode.

En présence des ions sulfures, les densités de courant anodique ont été augmentées par l'addition de 2 ppm de S^{2-} . Ceci confirme l'effet accélérant des ions sulfure sur la réaction anodique. Notons qu'à la fin des tracées des courbes, la surface de l'alliage se recouvre d'une couche continue grise, en l'absence des sulfures. En revanche, en présence des ions sulfure, la couche est noire, poreuse et non adhérente.

➤ **En présence d'inhibiteur**

L'examen de la branche cathodique montre que l'addition de 2-MBI dans le milieu corrosif entraîne :

- ✓ un déplacement du potentiel de corrosion vers les potentiels les plus nobles,
- ✓ Une diminution des densités des courants cathodiques pour les deux milieux corrosifs
- ✓ l'apparition d'un large domaine de linéarité, attribué au domaine Tafelien. Les valeurs des densités de courants cathodiques augmentent au fur et à mesure qu'on se déplace vers des surtensions plus cathodiques.

La présence de l'inhibiteur entraîne le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives, ce qui indique un ralentissement du processus anodique. On note aussi un changement très important de leurs allures, ainsi qu'une diminution de la vitesse des réactions anodique. Aux surtensions anodiques supérieures à 150mV, la passivité sera rompue. Cet effet peut être attribué à la destruction ou la désorption du film formé par le 2-MBI sur la surface de l'alliage.

III.1.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Tout d'abord nous allons déterminer l'effet des polluants, de l'inhibiteur pour un temps d'immersion donné, ici 1 h, puis l'influence du temps d'immersion sera estimé. Les mesures ont été effectuées dans un intervalle de fréquences compris entre 100KHz et 10mHz.

➤ **En l'absence d'inhibiteur**

En l'absence d'ions sulfure, le diagramme présente un demi-cercle aplati avec une déformation dans le domaine haute fréquence. En supposant que ces données d'impédance peuvent être décrites par deux circuits avec R et C, le spectre d'impédance pourrait être adapté de manière appropriée.

L'ajout des polluants à la solution de 3%NaCl, le diagramme d'impédance change de forme et de taille. Bien que clairement séparés, ce diagramme peut être divisé en deux boucles capacitives.

L'addition d'ions sulfure présente deux boucles capacitives, la première boucle peut être attribuée à un processus de transfert de charge. Le circuit équivalent électrique se compose de deux circuits parallèles avec R et C proposés, dont les composantes sont attribuées à: R_{ct} : résistance de transfert de charge qui sera déterminée essentiellement par le processus de corrosion; C_{dl} : capacitance double couche avec comportement CPE; R_F et C_F : impédance faradique impliquant un processus d'oxydoréduction des produits de corrosion. On observe une diminution nette de la résistance à la polarisation qui est en bon accord avec l'augmentation de la densité du courant de corrosion, comme l'a souligné la disposition des courbes de polarisation.

➤ **En présence d'inhibiteur**

Les diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquence examiné. L'addition de 2-MBI se traduit par une forte augmentation de l'impédance totale et une modification de l'allure des diagrammes.

Ces diagrammes révèlent la présence d'au moins deux boucles capacitives. La première boucle localisée dans les hautes fréquences, peut être associée au film d'inhibiteur et la seconde aux moyennes fréquences attribuées au transfert de charge à l'interface. Aux basses fréquences une dispersion est observée qui peut être indiquée par la présence d'une troisième constante du temps en accord avec les résultats présentés dans les références.

L'analyse des courbes montre que :

- L'addition de 2-MBI montre une importante augmentation de la résistance de polarisation. Une boucle aux hautes fréquences, dont la capacité associée est faible, attribuée à la présence du film d'inhibiteur sur la surface métallique. Aux moyennes fréquences la boucle capacitive présente une grande taille qui correspond au transfert de charge dont la capacité associée est attribuée à la capacité de la double couche.
- Aux basses fréquences, la constante de temps est due au processus faradique de produits de corrosion en renforçant l'état passif de la surface métallique. Ceci montre que le composé testé est un inhibiteur à caractère protecteur de l'alliage dans les solutions corrosives, son effet se traduit par la formation d'un film d'inhibiteur sur la surface métallique à effet barrière contre les ions agressifs.

L'efficacité inhibitrice calculée est de l'ordre de 99%, ce qui justifie le caractère protecteur de l'inhibiteur.

➤ **Influence du temps d'immersion**

L'augmentation de la durée d'immersion se traduit par une augmentation de la résistance associée à la boucle hautes fréquences. L'amélioration de la résistance de polarisation remarquée après 24 heures d'immersion peut être attribuée au renforcement du film d'inhibiteur. Cette résistance augmente significativement avec l'augmentation du temps d'immersion, elle passe de 70 et 110 $k\Omega\text{cm}^2$ après 1h d'immersion jusqu'à 170 et 300 $k\Omega\text{cm}^2$ après 24h d'immersion dans $\text{NaCl}3\%$ et $\text{NaCl}3\% + 2 \text{ ppm } \text{S}^{2-}$ respectivement.

Les résultats ont montré que, la capacité du film C_f diminue lorsque le temps d'immersion augmente pour tous les environnements étudiés. Cette évolution indique probablement un épaissement avec le temps de la couche protectrice. Ce qui indique que l'épaisseur du film augmente progressivement avec le temps correspondant à une évolution continue de l'interface. L'augmentation correspondante de la résistance à la polarisation indique que le film est compact et très protecteur.

III.1.2.4. Caractérisation du film formé par MEB

En l'absence d'inhibiteur, les produits de corrosion spongieux recouvrent toute la surface de l'électrode. C'est probablement la réduction de ce produit qui donne un pic au début du balayage cathodique du potentiel. En revanche, en leur présence, la surface reste peu attaquée comme en témoignent les stries de polissage avec quelques précipités pouvant correspondre à du $\text{NaCl}_3\%$. Ces micrographies confirment l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'alliage étudié par le composé testé.

III.1.3. Conclusion

Dans cette étude, nous avons mis en évidence, par des mesures gravimétriques, des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et la microscopie électronique à balayage MEB, l'influence de 2-Mercptobenzimidazole sur la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans NaCl 3% en l'absence et en présence d'ions sulfure.

Les résultats des études gravimétriques de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% aérée sans et avec les ions sulfure ont montré que, lorsque 0,5mM et 1mM de 2-MBI sont ajoutés dans tous les environnements corrosifs, les taux de corrosion sont diminués pour obtenir une forte efficacité inhibitrice. Les résultats des études gravimétriques ont montré que 2-MBI est un excellent inhibiteur même après une période d'immersion de 5 jours.

Les courbes de polarisation ont montré que, l'ajout des polluants augmentent à la fois les vitesses des réactions anodique et cathodique et changent les pentes de Tafel.

Sur les diagrammes d'impédance, l'effet des ions sulfure s'est traduit par une diminution de la taille de l'impédance globale. La valeur de la résistance de polarisation R_p passe de 1,200 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 0,470 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ en présence des ions sulfure.

La présence de 2-MBI inhibe à la fois la réaction cathodique et anodique. Son action dans le domaine cathodique se traduit par une diminution de la pente en modifiant la cinétique de réduction de l'oxygène. Dans le domaine anodique, l'action du 2-MBI se manifeste par une diminution considérable du courant anodique dans un large domaine du potentiel. L'état passif de l'alliage apparaît alors très nettement. Il a été montré aussi que ce composé agit par formation d'un film compact qui modifie à la fois les comportements anodique et cathodique.

Ces résultats sont confirmés par les mesures d'impédance enregistrés en l'absence et en présence 1mM de 2-MBI et à différentes périodes d'immersion pour une concentration de 1mM. Ces diagrammes présentent trois constantes de temps, la première est liée à la propriété diélectrique du film superficiel, la capacité en parallèle avec la résistance du film. La deuxième représente l'interface métal / électrolyte, c'est-à-dire la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge et la troisième est associée à un processus redox impliquant le produit de corrosion à la surface.

L'efficacité inhibitrice estimée avec les deux méthodes stationnaire et transitoire est en bon accord.

L'addition de 2-MBI dans le milieu corrosif semble avoir plus d'effet en présence d'ions sulfure. Ce résultat prouve que le 2-MBI agit par formation d'un film protecteur à la surface de l'alliage, dont les qualités protectrices sont meilleures en présence du polluant. Ce comportement a été observé avec l'ATA en présence des sulfures.

Le pouvoir inhibiteur des triazoles (azoles) sur le cuivre et ses alliages peut être attribué à deux interactions : l'adsorption de la molécule sur la surface du matériau et la formation des complexes Cu-inhibiteur. D'après Lewis une simple adsorption est généralement insuffisante pour expliquer un bon pouvoir inhibiteur, et la formation de complexe est indispensable à une protection efficace. A la lumière de cette hypothèse et sachant qu'en milieu pollué, le 2-MBI présente une efficacité plus forte qu'en milieu non pollué, on peut donc conclure que les polluants favorisent au moins un des deux modes d'action de l'inhibiteur.

L'effet des polluants sur l'alliage Cu-30Ni révèle une forte accélération de la dissolution des deux éléments de l'alliage, et en particulier le cuivre. De ce fait, la concentration des ions cuivreux s'élève à l'interface en favorisant la formation du complexe Cu-MBI. En plus, la nature poreuse et non adhérente de la couche formée au potentiel de corrosion sur l'alliage en milieu NaCl3% pollué peut faciliter l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'alliage.

La micrographie MEB de la surface du Cu-30Ni nous a bien montré la présence d'inhibiteur à la surface. La présence d'atome de carbone et d'azote et de soufre qui

caractérise la présence des molécules organiques à la surface du matériau pouvant plaider en faveur de la formation de film et /ou complexe inhibiteur - Cuivre.



1. Introduction

Corrosion inhibition of Cu-30Ni in neutral chloride media polluted by sulphide ions in presence of 2-Mercaptobenzimidazole

**M.Benmessaoud^{2,3}, A.Al Maofari^{1,3}, M.Serghini Idrissi³, N.Labjar⁴,
D.Bartout², S.El Hajjaji³**

1. Laboratoire de Physico-chimie, Faculté des Education, Lettre et Sciences, Université d'Amran, Yémen
2. Laboratoire d'Energétique, Matériaux et Environnement, Ecole Supérieure de Technologie Mohammed V University in Rabat, B.P. 227 Salé médina Maroc
3. Laboratoire S3ME, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Av. Ibn Battouta, B.P. 1014, M-10000 Rabat, Morocco
4. Laboratoire de mécanique, Procédés et Process Industriels, Mohammed V University in Rabat, ENSET, Rabat, Morocco

Received 20 Jun 2016,
Revised 17 Oct 2016,
Accepted 23 Oct 2016

Keywords

- ✓ Copper-nickel ;
- ✓ Inhibitor;
- ✓ Efficiency;
- ✓ Polarisation;
- ✓ Impedance

M Benmessaoud
benmessaoudmma@gmail.com
+212658703826

ABSTRACT

The effect of 2-mercaptobenzimidazole (2-MBI) on the corrosion of Cu-30Ni alloy in NaCl3% solution polluted by sulphide ions was studied by weight loss measurements, potentiodynamic polarisation and impedance spectroscopy (EIS) methods. It is concludes that the presence of sulphide ions in NaCl3% accelerates the corrosion of Cu-30Ni alloy. To protect the Cu-30Ni alloy structure from the corrosion in presence of sulphide as pollutants, the anticorrosion effect of 2-mercaptobenzimidazole was examined. The obtained results show that 2-MBI act as a good mixed-type inhibitor retarding the anodic and cathodic reactions. An increase of the immersion times leads to a decrease of corrosion rate and inhibition efficiency increase.

According to their good electrical and thermal conductivities, corrosion resistance, and easy useful for the fabrication of equipment, copper-nickel alloys are extensively used in marine applications and in desalination plants [147-152]. Copper nickel has been widely used as tubing material condensers and heat exchangers in various water cooling systems [38, 153-157]. X. Zhu and al [158] studied the corrosion product films of 70Cu-30Ni alloy in seawater for different durations and the effect of the degree of recrystallization on the characteristics of the corrosion product films; they concluded that the films formed on the recrystallized alloy in seawater were thin, uniform and rich in nickel. However, the presence of certain pollutants such as sulphurs and ammonia compromise their corrosion resistance especially in sea water [28, 82, 159-161]. The presence of sulfide contamination causes serious corrosion if polluted and aerated conditions alternate, or if oxygen and sulfide are simultaneously present [162]. On the other hand [20], the sulphurs are not dangerous in the absence of oxygen. Other authors [163] investigated the effect of ammonia, they have observed that the presence of ammonia favour the selective corrosion of copper nickel alloys by the formation of complexes compounds with copper. Sure enough, copper complexes which formed with ammonia molecules destabilize easily corrosion products

layer which generally protect copper alloys [164]. Recent reviews have considered potential corrosion of copper alloys in seawater, as a condensers and heat exchangers [89, 109, 118, 115, 121-123, 125, 148, 161, 165-167]. Many inhibitors have been used to minimize the corrosion of Cu-Ni alloys in different media. The heterocyclic organic compounds, namely, azoles, were reported to show marked inhibition efficiency on corrosion of Cu-Ni alloys [28, 82, 89, 109, 115, 125].

The aim of this work is to study the corrosion behaviour of Cu-30Ni alloy in NaCl 3% solution polluted and unpolluted by sulphide ions in the presence of 2-Mercaptobenzimidazole (2MBI). Weight-loss studies, electrochemical impedance, potentiodynamic polarization, SEM have been used in the present work.

2. Experimental condition

2.1. Materials and solutions

The Cu-Ni alloy used is of commercial grade and has the following composition (wt. %): 69.3 % Cu, 29.6 % Ni, 0.7 % Mn, 0.4 % Fe. The solutions used in this study were prepared of reagent grade chemicals. The standard aggressive medium was NaCl 3%. Sulphides were introduced by the addition of 2 ppm S²⁻ as Na₂S to the NaCl3% solution.

2.2. Methods

2.2.1. Gravimetric measurements

Weight-loss method measurements were performed with rectangular Cu-30Ni coupons (5 cm × 3 cm × 0.3 cm). The coupons were immersed in 300 mL of corrosive solution with and without inhibitors and allowed to for 7 days at room temperature (25°C). Afterwards, the coupons were rinsed with distilled water and adherent corrosion products were removed by immersing the coupons in 6% H₂SO₄ for 20s. Then the coupons were rinsed with distilled water, cleaned with acetone, dried and weighed. Duplicate tests were conducted for each experiment.

The corrosion rate CR and the percentage of inhibition efficiency E_{CR} (%) over the exposure period were calculated using the following equations [168] :

$$CR = 87.6 \times \frac{W}{D \times A \times T} \quad (1)$$

$$E_{CR} = \frac{CR - CR_{inh}}{CR} \times 100 \quad (2)$$

Where A is the area, T the immersion time, W the weight loss and D the density of the specimen.

2.2.2. Electrochemical measurements

For the potentiodynamic polarization experiments, electrochemical cell with a three electrode configuration was used. A standard calomel reference electrode (SCE) and a platinum electrode were used as a reference and counter electrodes, respectively. The working electrode was a rotating disk consisting of cylindrical (Cu-30Ni) samples and had a 0,78cm² cross-sectional area. The samples were first polished with emery paper grade 1200 and rinsed with distilled water.

The potential polarization studies were carried out using PGZ100 potentiostat. The working electrode was initially immersed in aerated solution at room temperature, and allowed to stabiles for 1 hour at open circuit potential. Then the cathodic and the anodic curves were recorded by changing stepwise (1mv/s) the potential. The rate of rotating electrode is 1000rpm.

The inhibition efficiency were calculated from corrosion current density using the following formula

$$E(\%) = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100 \quad (3)$$

Where I_{corr}^0 and I_{corr} are the corrosion current densities obtained in the absence and presence of the inhibitors, respectively.

Electrochemical impedance spectra (EIS) were carried out at the open-circuit potential E_{corr} using a potentiostat PGZ100. The measuring ranged from 100 kHz down to 10 mHz, were applied in these tests which were performed in the potentiostatic mode at the corrosion potential after 1 hour of immersion time. Data were presented as Nyquist plots. IE % were calculated using the following equation.

$$E_R(\%) = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^0} \times 100 \quad (4)$$

where R_{ct}^i and R_{ct}^0 are the charge transfer resistance in the presence and absence of 2-MBI, respectively.

2.2.3. Surface morphology

The surface morphology of the electrode was examined with a scanning electron microscopy (SEM; Leica stereoxam 440). After 24 hours of immersion with and without inhibitor, the specimens were cleaned with double distilled water and dried at room temperature.

3. Results and Discussion

3.1. Gravimetric Measurements

The corrosion of Cu-30Ni alloy in aerated NaCl3% solution, unpolluted and polluted by sulphides, in the absence and in the presence of different concentrations of 2-MBI as inhibitor were investigated by weight loss measurements. The results of gravimetric studies of Cu-30Ni alloy in aerated NaCl3% solution without and with sulphide ions in the absence and presence of two different concentrations of 2-MBI after an immersion period of 5 days are shown in Table 1.

In all corrosive medium, when the concentration of 2-MBI increases, the corrosion rates decrease. The inhibition efficiency of the order of 98% or more is obtained in both polluted NaCl3% solution.

Table 1: Inhibition efficiency for various concentration of 2-MBI for the corrosion of Cu-30Ni alloy in aerated NaCl 3% solution unpolluted and polluted by sulphide ions obtained by weight-loss method

Medium	CR ($\times 10^{-2}$ mmyear ⁻¹)	E _{CR} (%)
NaCl3%	25.5	-
NaCl3% + 0.5mM MBI	1.56	93.9
NaCl3% + 1mM MBI	1.28	95
NaCl3% + 2 ppm S ²⁻	44.46	-
NaCl3% + 2 ppm S ²⁻ + 0.5mM MBI	1.87	95.8
NaCl3% + 2 ppm S ²⁻ + 1mM MBI	0.94	97.9

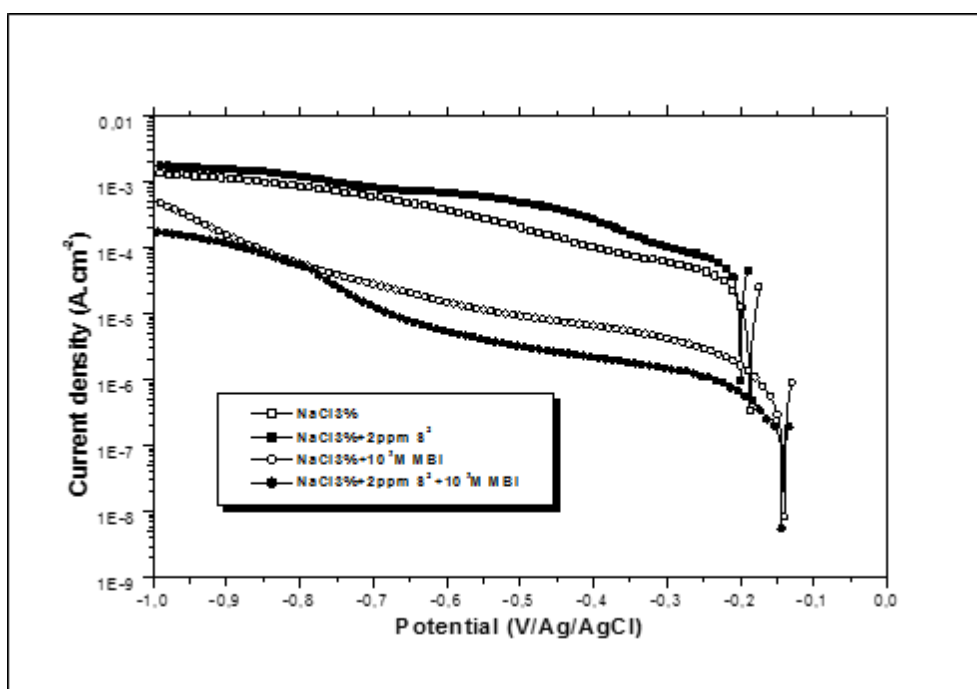
3.2. Potentiodynamic polarization studies

Cathodic curves of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted by sulphide ions, without and with addition of 1mM of 2-MBI are shown in Fig. 2, Table 2 summarises the values of associated electrochemical parameters presented in Figure 1. The concentration of 2-MBI is chosen based on the inhibition efficiency obtained from Gravimetric Measurements and from electrochemical studies in the context of a detailed study published elsewhere[89].

In the 3%NaCl solution, the cathodic curves showed a current diffusion plateau which indicates the influence of mass transport. It was previously shown that oxygen reduction is a mixed activation/diffusion process at the corrosion potential [77].

The addition of sulphide ions in the 3%NaCl solution is accompanied by an increase of the current density values in the vicinity of the corrosion potential. The current density increased from 26.2 μAcm^{-2} without sulphide ions to 47.9 μAcm^{-2} with sulphide ions and led to a 83% of the corrosion rate and a decrease of the cathodic Tafel slope b_c (Table 1). In presence of sulphide ions, the cathodic curve showed a shape similar to that obtained in the 3%NaCl solution with a current diffusion plateau characteristic of the transport of dissolved oxygen to the electrode.

On adding 2-MBI to the both corrosive solutions, the corrosion potentials were displaced towards positive values (Table 1), the cathodic current densities decrease and the control of the cathodic reaction at the corrosion potential is a pure activation.



Figure

1:

Cathodic polarization curves of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted by sulphide ions, without and with addition of 1mM 2-MBI at 25°C: $\Omega = 1000$ rpm; $|dE/dt| = 1\text{mVs}^{-1}$

Table 2. Corrosion inhibition parameters of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted sulphide ions, without and with addition of 1mM of 2-MBI

Solution	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	E (%)
NaCl 3%	-187	26.2	-258	51	-
NaCl 3% + 1mM 2-MBI	-140	0.94	-217	74	96.4
NaCl 3% + 2ppm S^{2-}	-200	47.9	-247	48	-
NaCl 3% + 2ppm S^{2-} + 1mM 2-MBI	-144	0.24	-128	71	99.5

The results show that the inhibition efficiencies reached 96.4% and 99.5% in 3%NaCl solutions without and with sulphide ions at 1mM of MBI respectively.

The anodic polarization curves are presented in Figure 2. The addition of sulphide ions in the 3%NaCl is accompanied by an increase of the current density values. Thus at -150 mV, the current density increases from $130 \mu\text{A cm}^{-2}$ without sulphide to $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ in the presence of sulphide. This confirms their accelerating effect on the anodic reaction. We note that at the end of the plotted curves, the surface of the alloy is covered with a continuous grey layer in the absence of sulphides. On the other hand, in their presence, the layer is black, porous and non-adherent.

The addition of 2-MBI to the all corrosion solutions decreases the rate of alloy dissolution. Anodic polarisation curves presented shows also a change in the shape of polarisation curves that may correspond to a likely change in the nature and rate of anodic reaction. These curves show a passive domain, which is clearly observed compared to blank essay. This effect can be explained by the fact that the product tested acts by adsorption on the surface of the material and contributes to an establishment of anodic film formation. This passivity is broken with anodic overpotential. This effect can be allotted to the destruction or the desorption of film formed by the 2-MBI on the surface of the electrode.

3.3. Electrochemical impedance spectroscopy

Figure 3 presents Nyquist plot of impedance spectra of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution with and without sulphides ions at corrosion potential (E_{corr}) after 1 h of stabilisation time.

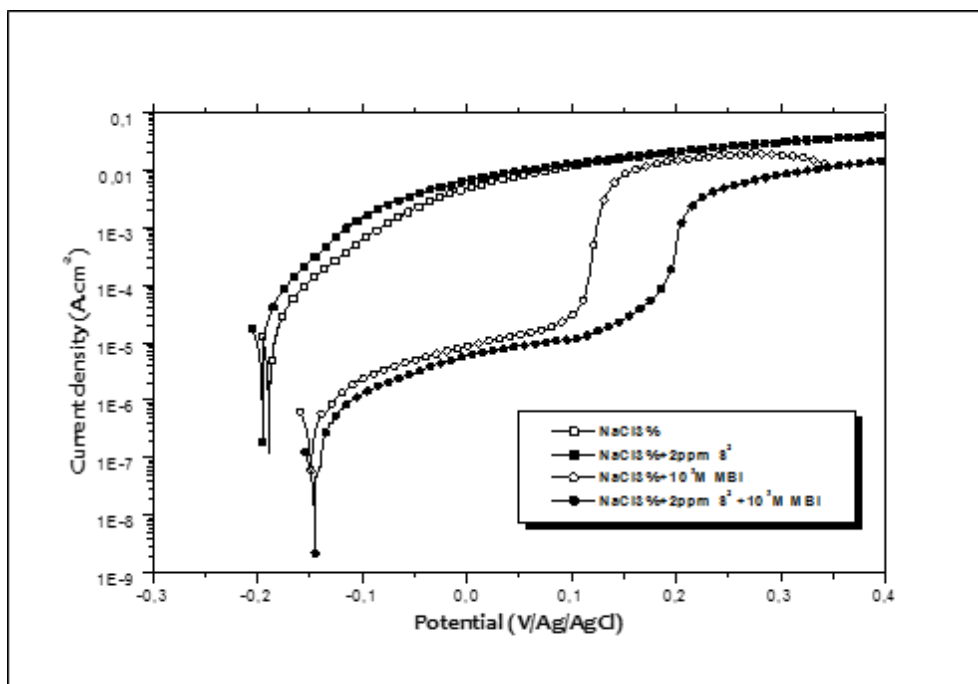


Figure 2: Anodic polarization curves of Cu-30Ni alloy in aerated 3%NaCl solution unpolluted and polluted by sulphide ions, without and with addition of 1mM 2-MBI at 25°C: $\Omega = 1000$ rpm; $|dE/dt| = 1mVs^{-1}$

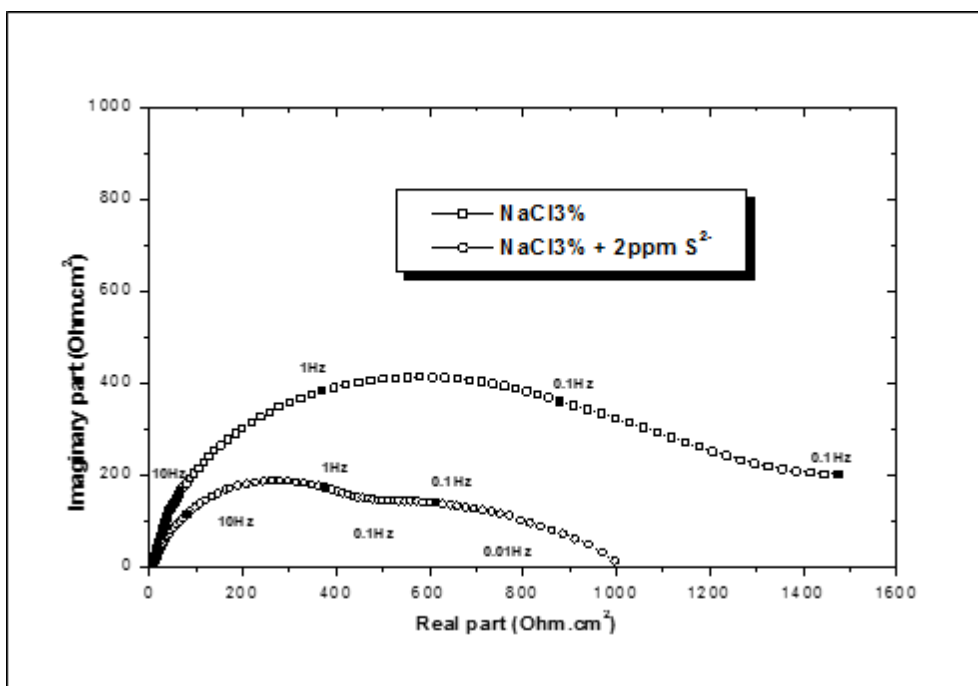


Figure 3: Impedance diagrams of Cu-30Ni in the corrosion test solution in the absence and presence of sulphides ions after 60 min of stabilisation period. $\Omega = 1000$ rpm.

In the absence of sulphides, the Nyquist diagram presents a flattened semi-circle with a deformation in the high frequency domain. Assuming that this impedance data can be described by two R and C ladder circuits (Figure 4), the impedance spectrum could be fitted suitably. On adding of ions sulphide to the 3%NaCl solution, the impedance diagram changes in shape and size. Though clearly separated, this diagram may be split into two capacitance loops. However, in contrast to the case of copper electrode [169], with Cu-30Ni electrode, the addition of sulphide ions present two capacitive loops and the first loop can be attributed to a charge transfer process.

The electrical equivalent circuit consists of two parallel R and C proposed in Figure 4, whose components are attributed to: R_{ct} : charge transfer resistance that will be determined essentially by the corrosion process; C_{dl} : double layer capacitance with CPE behaviour, R_F and C_F : Faradaic impedance involving an oxidation–reduction process of the corrosion products.

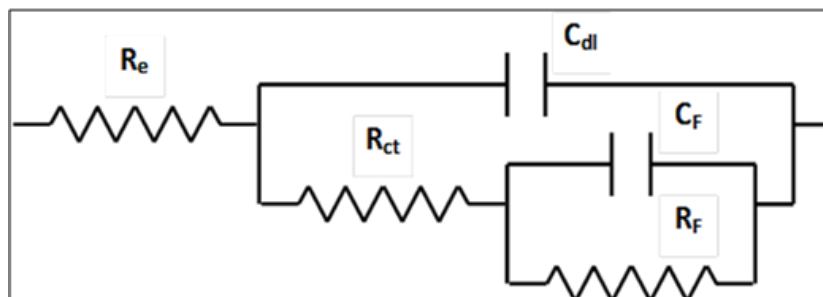


Figure 4: Electrical equivalent circuit

used to simulate EIS data for the Cu-30Ni alloy corrosion in 3% NaCl solution without and with sulphides ions.

The addition of 2-MBI in all corrosive solutions also displays a capacitive behaviour of the alloy (Figure 5).

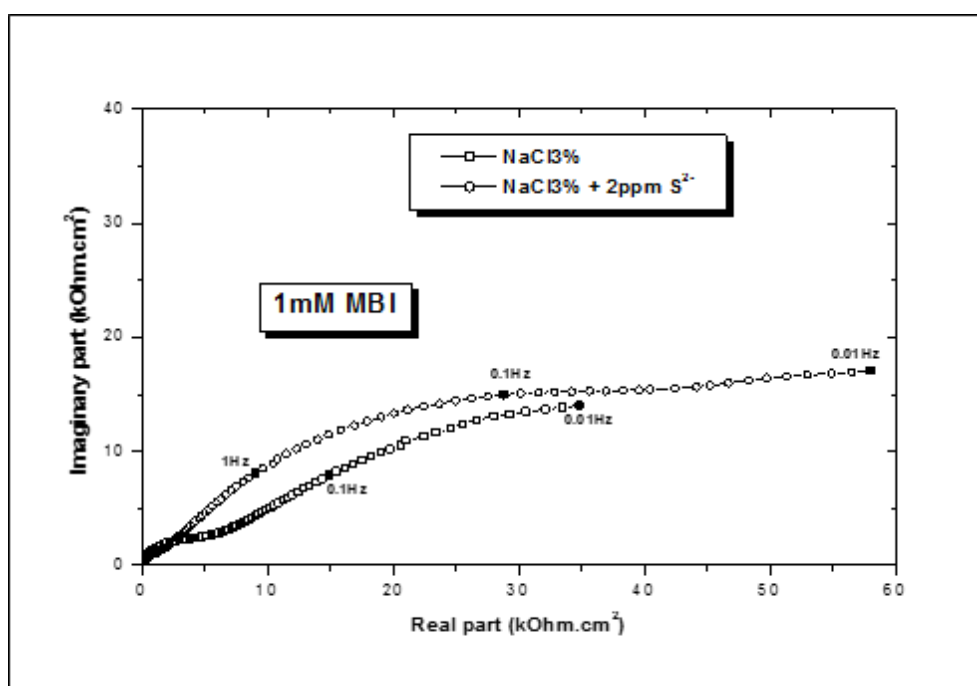


Figure 5: Impedance diagrams of Cu–30Ni in the various corrosion test solutions in presence of 1mM of 2-MBI after 1 h of stabilisation period. $\Omega = 1000$ rpm.

The polarization resistance R_p determined from the extrapolation of the impedance spectra towards the low frequency limit increases with the inhibitor. However, these diagrams cannot be explained with only two R and C circuits displayed in Figure 4, and thus, a third R–C circuit was added. The use of such an electrical equivalent circuit is in agreement with the previous results presented and discussed by other authors [169]. Those R–C couples are ascribed to the following contributions: The high frequency contribution (C_f – R_f) is ascribed to the dielectric character of the corrosion products (C_f) due to the formation of thin surface film that is reinforced by the presence of the inhibitor and by the ionic conduction through the pores of the film (R_f). The medium frequency contribution is attributed to the double layer capacitance (C_{dl}) at the electrolyte/bronze interface at the bottom of the pores coupled with

the charge transfer resistance (R_{ct}), whereas the low frequency elements are related to the oxidation–reduction contribution of the corrosion products (R_F-C_F). There is no contribution of the latter couple in the absence of inhibitor. Moreover, the values determined for this couple from the numerical simulations of the ac diagrams are not discussed in the text since it appears that they are scattered probably due to the fact that they are likely ascribed to corrosion products.

The values determined from a non-linear regression calculation for C_f-R_f and $R_{ct}-C_d$ couples are summarized in Table 3.

Table3. Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 3 and Figure 5

Solution	C_f (μFcm^{-2})	R_f ($k\Omega cm^2$)	C_{dl} (μFcm^{-2})	R_{ct} ($k\Omega cm^2$)	E (%)
NaCl 3%	-	-	94.4	1.2	-
NaCl 3% + 2-MBI	1.4	5.6	42.9	51.96	97.7
NaCl 3% + 2ppm S^{2-}	-	-	169.5	0.47	-
NaCl 3% + 2ppm S^{2-} + 2-MBI	1.1	2.9	37	54.14	99.1

By analysing the results presented in Table 3, we noted that the value the R_{ct} values, calculated by a non-linear regression, and the inhibiting efficiency increase with 2-MBI. The inhibiting efficiency is evaluated according to the equation (4). The inhibiting efficiency was close to 97.7% and 99.1% when 1mM 2-MBI was added to 3%NaCl solution without and with sulphide ions respectively. The inhibiting efficiency determined by the EIS is close to that evaluated from the cathodic polarization curves.

The capacitance C_{dl} calculated from the characteristic frequency f_{max} of the capacitive loop can be attributed to the double layer capacitance, C_{dl} .

Effect of immersion time

Fig. 6 shows the impedance diagrams obtained in corrosive solution at 1 mM of MBI at the corrosion potential after the Cu–30Ni electrode was exposed to the solution for different immersion times. It maintains the same shape after 30 min of immersion time. As can be seen in this figure, the impedance diagrams in the Nyquist plot become larger with time.

The increase of the polarisation resistance with the immersion period is often reported for the inhibiting action of heterocyclic on copper corrosion [155-157]. At 30 min of immersion time. The effect of increasing immersion time on impedance spectra is characterised by the increasing size of the two capacitive loops observed, reaching a maximum in 24 h.

Table 4 displays the variation of protective effect of 1 mM 2-MBI added with respect to immersion time for the rotation speed equal to 1000 rpm. The value of the associated capacity was calculated from the relation $C_{dl} = 1/(2 \pi f R_t)$, where f is the characteristic frequency in the maximum of the loop and R_t is the diameter of the capacitive loop associated.

Compared with the solution without ammonia, it was observed that protective effect of MBI is reinforced. It is concluded that some synergistic effect is likely to exist between sulphide ions and the 2-MBI molecule.

Table4. Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 6

Solution	Time (h)	C_f (μFcm^{-2})	R_f ($k\Omega cm^2$)	C_{dl} (μFcm^{-2})	R_{ct} ($k\Omega cm^2$)
NaCl 3% + 2-MBI	1	1.41	5.64	42.87	51.9
	4	1	8.88	24.2	65.7
	24	0.87	12.95	17.96	88.6
NaCl 3% + 2ppm S^{2-} + 2-MBI	1	1.1	2.94	37.03	54.1
	4	0.84	3.77	18.47	96.5
	24	0.66	4.83	14.02	158.9

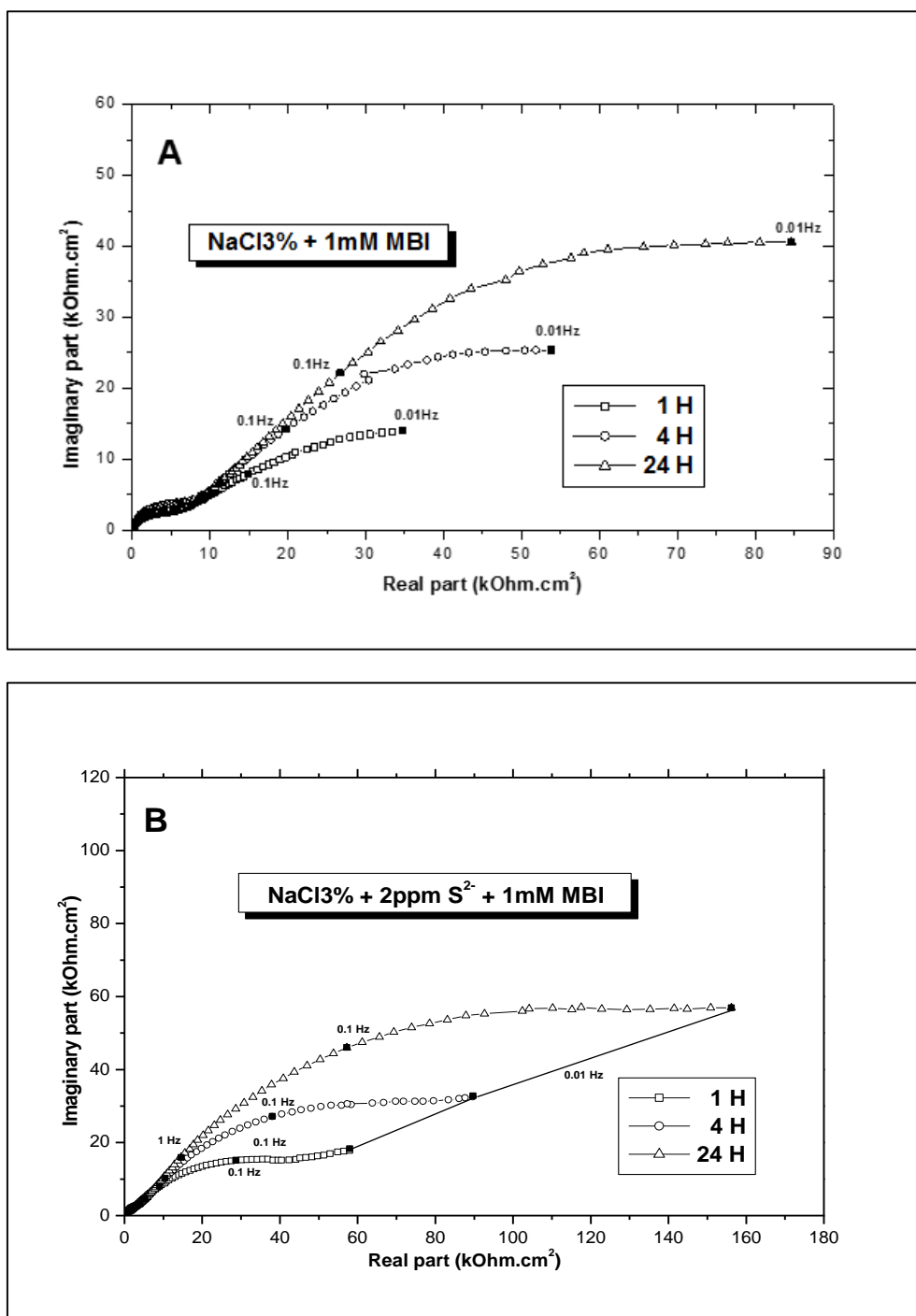


Figure 6: Impedance diagrams of Cu-30Ni in the various corrosion test solutions containing 1mM 2-MBI at various immersion time. $\Omega = 1000$ rpm. (A) 3%NaCl, (B) 3%NaCl+2ppm S²⁻

Surface analysis

Figures 7A and 7B present the surface morphology after 24 h of immersion of Cu-30Ni in 3% NaCl solution containing sulphides ions. It can be seen that spongy corrosion products cover the alloy surface. In contrast, in presence of 2-MBI (Figure 8A and 8B), almost no corrosion is revealed, and the grooves due to the initial surface abrasion remain clearly visible after 24 h immersion. Some precipitates observed are NaCl crystals, because of insufficient surface rinsing. The comparison of these two figures reveals a marked inhibiting efficiency of 2-MBI.

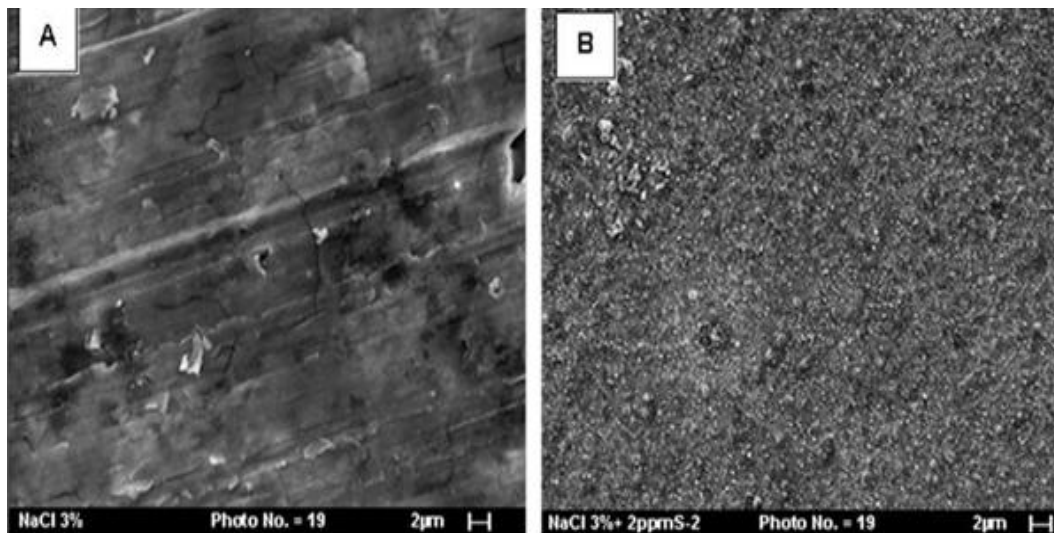


Figure 7: SEM picture of Cu–30Ni electrode surface after 24 h immersion in 3% NaCl in absence (A) and in presence of sulphide ions (B).

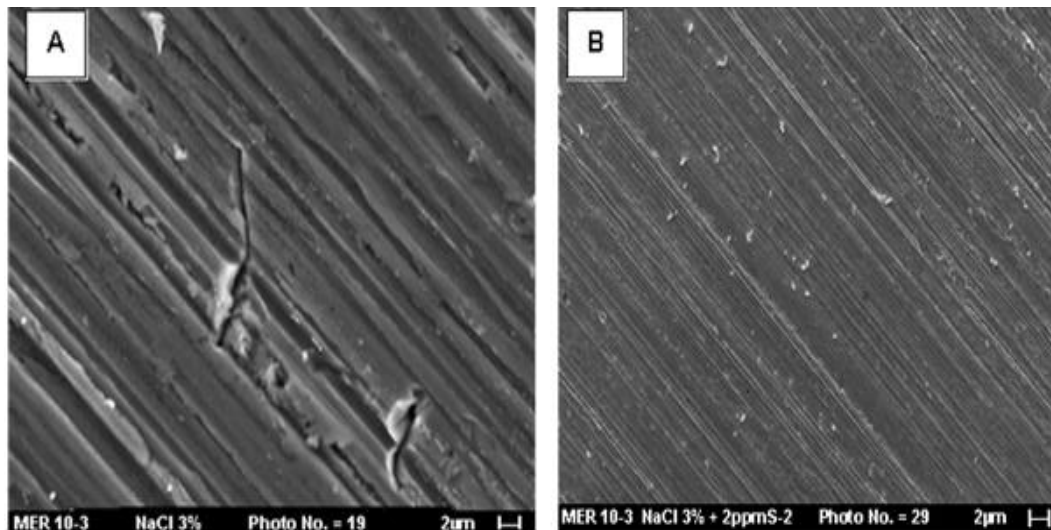


Figure 8: SEM picture of Cu–30Ni electrode surface after 24 h immersion in 3% NaCl in absence (A) and in presence of sulphide ions (B) , in presence of 1mM of 2-MBI

Conclusion

All measurements showed that the 2-Mercaptobenzimidazole has excellent inhibition properties for the corrosion of Cu-30Ni in NaCl 3% pure and polluted by sulphide ions. The weight loss measurements show that the inhibition efficiency increases with 2-MBI concentration and reaches its highest values at 1mM concentration. In both corrosive solutions, the potentiodynamic polarisation measurements showed that the 2-MBI inhibits both the cathodic and anodic corrosion processes of alloy, the inhibitions efficiency reaches 96% and 99%. It acts through the establishment of a protective thin film at the surface that prevents the access of oxygen to the metal surface and the transport of reacting species through the film. EIS measurements also indicate that the inhibitor increases the charge transfer resistance and show that the inhibitive performance depends on the formation of thin surface film.

III.2. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-amino-(N-décyl) - 1,2,4- Triazole (TN₁₀) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl polluée par les ions sulfure (Article 2)

III.2.1. Introduction

Dans cette étude nous allons étudier l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de chlorure de sodium à 3% polluée par les ions sulfure. Nous présentons d'abord l'action inhibitrice du TN₁₀ au milieu étudié par gravimétrie après 5 jours à température ambiante. Ensuite, nous allons montrer les courbes de polarisation en absence et en présence de TN₁₀ à différentes concentrations. Ces courbes nous permettent d'évaluer la vitesse de corrosion de l'alliage. Nous complétons ces résultats par des mesures d'impédance électrochimique. Enfin, la morphologie de la surface de l'électrode donne accès à la sévérité de la corrosion.

III.2.2. Résultats et discussions

III.2.2.1. Etude gravimétrique

Nous avons remarqué que, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 94,5% et 95,1% en l'absence et en présence de 2ppm d'ions sulfure respectivement à 0,5mM de TN₁₀. Le TN₁₀ peut être considéré comme excellent inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans NaCl3% sans et avec 2ppm d'ions sulfure.

III.2.2.2. Les courbes de polarisation

Les courbes cathodiques et anodiques de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl3% aérée propre et polluée par les ions sulfure, sans et avec addition de TN₁₀ à différentes concentrations ont été tracées à partir d'E_{corr} après une immersion de 1heure. La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 1000 tr/mn.

➤ **En l'absence d'inhibiteur**

Les courbes de polarisation cathodiques montrent, qu'en présence des sulfures, le potentiel se déplace vers des valeurs négatives. Les valeurs des densités de courant de corrosion obtenues par extrapolation de la droite de Tafel corrigée par la diffusion, montrent que l'addition de 2 ppm d'ions sulfure entraîne une augmentation de plus que 100 % de la vitesse de corrosion.

La branche anodique montre qu'en présence des ions sulfure, la densité de courant anodique augmente, en particulier aux faibles surtensions. Ainsi, à $E = -180$ mV, elle passe de 290 à 1290 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Notons qu'à la fin des tracées des courbes, la surface de l'alliage se recouvre d'une couche continue grise, en l'absence des sulfures. En revanche, en présence des polluants, la couche est noire, poreuse et non adhérente.

➤ **En présence d'inhibiteur**

L'examen des courbes de polarisation cathodique montre une nette diminution des densités de courants cathodiques à partir de 0,01mM de TN_{10} . Pour une concentration de 0,5mM de TN_{10} , on note l'apparition d'un large domaine de linéarité, indiquant la modification du contrôle cinétique de la réaction cathodique. Ceci peut être expliqué par la formation d'un complexe à la surface de l'alliage et probablement les complexes avec le cuivre (Cu(I)-TN_{10}). En effet, des travaux antérieurs ont montré que le 3-Amino-1,2,4-triazole (ATA) agit par la formation d'un complexe avec les ions Cu^+ . Il a été aussi montré que l'ATA agit par la formation d'un film compact et agit à la fois sur les comportements anodique et cathodique.

Les résultats ont permis de relever les remarques suivantes :

- le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs plus positives lorsque la concentration en TN_{10} augmente.
- la pente de Tafel cathodique b_c diminue avec la concentration de TN_{10} .
- l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration, ainsi elle passe de 59,3% à 96,9 % respectivement pour 0,01mM et 0,5mM en TN_{10} . Ceci suggère que le pouvoir protecteur de l'inhibiteur est renforcé, par formation d'un film adhérent à la surface.

En effet, le TN₁₀ possède deux parties d'affinité opposées, la première partie est hydrophile s'adsorbe à la surface métallique et l'autre partie hydrophobe forme une barrière protectrice contre les ions agressifs.

Les courbes de polarisation anodiques en présence de TN₁₀ ont montré un changement d'allure. Ce changement s'accompagne par une diminution significative de la valeur de la densité de courant anodique qui est plus marquée au voisinage de E_{corr} , et l'apparition d'un large domaine de courant sensiblement constant et qui peut traduire une passivité. Ce domaine est clairement observé pour des concentrations supérieures à 0.1 mM de l'inhibiteur. Cette passivité est rompue aux surtensions anodiques. Cet effet peut être attribué à la destruction ou la désorption du film formé par le TN₁₀ sur la surface de l'alliage. Le film d'inhibiteur formé est poreux, donc l'oxydation de l'eau à la surface du métal est tout à fait envisageable. Il en résulte un fort dégagement d'O₂ qui détruit localement le film protecteur jusqu'à mise à nu du métal, d'où l'augmentation du courant constatée. On peut aussi envisager une oxydation de TN₁₀, qui entraîne une modification de la nature du film. Celui-ci devient non adhérent et subit une désorption.

III.2.2.3. Mode d'adsorption du TN₁₀ sur la surface de l'alliage

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'alliage est proportionnelle au rapport de la fraction de sites occupés θ et de celle de ceux non occupés $1 - \theta$. Le taux de recouvrement θ est déterminé par le rapport $E\%/100$. Ici, $E\%$ est évalué à partir des courbes de polarisation cathodiques.

L'évolution de θ en fonction du logarithme népérien de la concentration de TN₁₀ se présente sous forme d'un S caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Frumkin.

La valeur de ΔG_{ads} calculées de TN₁₀ est égale à -30 kJ/mole. La valeur négative de ΔG_{ads} montre la spontanéité du processus d'adsorption de TN₁₀. De plus, la valeur négative de la constante d'attraction (a) fournit une preuve supplémentaire sur l'existence des forces de répulsion entre les cations organiques adsorbés.

III.2.2.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Nous allons d'abord déterminer l'effet de la concentration d'inhibiteur pour un temps d'immersion donné, ici 1 heure, puis l'influence du temps d'immersion sera estimée.

➤ **Effet de la concentration**

En l'absence de l'inhibiteur, on note l'apparition de deux boucles capacitives discernables. La résistance de polarisation est de l'ordre de $430,7 \Omega\text{cm}^2$. Cette valeur est plus faible que celle enregistrée en milieu neutre. Cette diminution de la résistance de polarisation est en bon accord avec l'augmentation de la densité de courant de corrosion, comme cela a été souligné par le tracé des courbes de polarisation.

En présence d'inhibiteur, on observe une augmentation importante de la résistance de polarisation. Cette dernière passe de $0,430 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ en l'absence d'inhibiteur à environ $100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ en présence de $0,5\text{mM}$ en TN_{10} . Ces diagrammes révèlent la présence d'au moins deux boucles capacitives avec la disparition de l'élément inductif L. La première boucle localisée dans les hautes fréquences, peut être associée au film d'inhibiteur et la seconde aux moyennes fréquences attribuées au transfert de charge à l'interface. Aux basses fréquences une dispersion est observée qui peut être indiquée par la présence d'une troisième constante du temps, en accord avec les résultats présentés dans les références.

L'analyse des résultats montre qu'aux hautes fréquences, la capacité associée à $0,5\text{mM}$ en inhibiteur est très faible de l'ordre de $C = 0,538 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$. Cette capacité est attribuée à la présence du film d'inhibiteur sur la surface métallique. Aux moyennes fréquences la boucle capacitive présente une grande taille qui correspond au transfert de charge dont la capacité associée est de l'ordre de ($C = 35,69 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$) attribuée à la capacité de la double couche. Ceci montre que le composé testé est un inhibiteur à caractère protecteur du l'alliage Cu-40Zn dans la solution corrosive, son effet se traduit par la formation d'un film d'inhibiteur sur la surface métallique à effet barrière contre les ions agressifs.

L'efficacité inhibitrice calculée est de l'ordre de $99,8\%$ à $0,5\text{mM}$ en TN_{10} , ce qui justifie le caractère protecteur de l'inhibiteur.

➤ **Influence du temps d'immersion**

L'augmentation de la durée d'immersion se traduit par une augmentation de la résistance associée à la boucle hautes fréquences. L'amélioration de la résistance remarquée après 24 heures d'immersion peut être attribuée au renforcement du film d'inhibiteur. Ceci montre que ce composé diminue la vitesse de dissolution de l'alliage. L'effet de l'inhibiteur se distingue dans ce cas par une nette augmentation de la résistance de transfert de charge et de polarisation.

III.2.2.5. Caractérisation du film formé par MEB et EDX

En absence d'inhibiteur, la surface de l'électrode est totalement recouverte d'une couche de produits de corrosion. L'analyse élémentaire EDX confirme cette remarque par la présence d'oxygène des sulfures et en ion chlorures.

En revanche, en présence de l'inhibiteur, la surface métallique est moins attaquée comme en témoignent les stries de polissage avec quelques précipités. Ces précipités ont été identifiés comme des cristaux de NaCl, leur présence est due probablement à une insuffisance de rinçage. L'analyse élémentaire EDX montre l'apparition du pic attribué au carbone quand le TN₁₀ est ajouté dans la solution. Ce pic n'apparaît pas dans le cas de l'échantillon témoin. Sa présence confirme l'adsorption de l'inhibiteur.

III.2.2. Conclusion

Les ions sulfure modifient l'allure de la courbe anodique et augmentent la vitesse de la réaction cathodique dues à la formation de la couche noire et poreuse sur la surface du cuivre.

Nos résultats sont en accord avec ces travaux antérieurs. Les mesures de polarisation ont montré que la présence des ions sulfure dans une solution de NaCl à 3% accélère la vitesse de corrosion de l'alliage Cu-40Zn et conduit à la formation d'un film riche en sulfure non protecteur sur la surface métallique.

L'étude de l'effet inhibiteur du 3-amino-(N-décyl)-1,2,4-triazole (TN₁₀) dans NaCl 3% pollué par les ions sulfure a montré que cette molécule agit d'une manière efficace. Le TN₁₀ inhibe à la fois la réaction cathodique et anodique. Dans le domaine cathodique son action

se traduit par une diminution de la pente cathodique en modifiant la cinétique de réduction d'oxygène et une diminution de la densité du courant cathodique. Dans le domaine anodique, l'action de TN_{10} se manifeste par une diminution des densités de courants avec l'apparition d'un domaine de passivité, ce domaine est clairement observé pour les concentrations de 0,1 et 0,5mM en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 96,9% pour une concentration de 0,5mM. L'inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique selon l'isotherme de Frumkin.

Les spectres d'impédances montrent une importante augmentation de la résistance de polarisation, ainsi l'analyse des diagrammes obtenus montre l'apparition de trois constantes de temps. Ceci montre que ce composé est un inhibiteur à caractère protecteur du laiton dans la solution corrosive, son effet se traduit par la formation d'un film compact sur la surface métallique qui se maintient au cours du temps.

Ces résultats ont été confirmés par l'étude micrographique de l'interface métal/solution, en l'absence et en présence de l'inhibiteur testé, par MEB couplé à l'EDX.

Available online at www.derpharmachemica.com



ISSN 0975-413X
CODEN (USA): PCHHAX

Der Pharma Chemica, 2016, 8(4):122-132
(<http://derpharmachemica.com/archive.html>)

Inhibition effect of aminotriazole derivative on the corrosion of Cu-40Zn alloy in 3%NaCl solution in presence of Sulphide ions

Benmessaoud M.^{a,b,c}, Serghini Idrissi M.^a, Labjar N.^{a,d}, Rhattas K.^c, Damej M.^c,
Hajjaji N.^c, Srhiri A.^c and El Hajjaji S.^{a*}

^aLS3ME, Faculté des Sciences, Mohammed V University in Rabat, Av. Ibn Battouta, B.P. 1014, M-10000 Rabat, Morocco

^bLaboratoire d'Energétique, Matériaux et Environnement, Ecole Supérieure de Technologie, Mohammed V University in Rabat, B.P. 227 Salé médina Maroc

^cLaboratoire d'Electrochimie, des Etudes de Corrosion et d'Environnement, Faculté des Sciences, BP 133 Kenitra Maroc

^dLaboratoire de mécanique, Procédés et Process Industriels, Mohammed V University in Rabat, ENSET, Rabat, Morocco

ABSTRACT

The effect of synthesis *N*-decyl-3-amino-1,2,4-triazole noted (TN₁₀) on the corrosion behavior of copper-zinc 60 - 40 (Brass) in NaCl 3% solution has been investigated at 298 K in presence and in absence of sulphide ions using weight loss measurements, potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy (EIS) methods and surface characterization. Polarization measurements showed that the organic compound investigated act as mixed type inhibitor retarding both anodic and cathodic reaction. The impedance results show a change on the corrosion mechanism of brass in the presence of inhibitor. Appropriate electric equivalent circuit model was used to calculate the impedance parameters. Changes in the impedance parameters are related to the adsorption of organic inhibitor on the metal surface, leading to the formation of protective film. This film depends on the immersion time. Inhibition efficiencies obtained from different studied methods are in good agreement. Inhibition efficiency up to 95% can be obtained at 0.5 mM of inhibitor and after 60 min of immersion time.

Keywords: Brass, Triazole, Inhibitor, Efficiency, Polarization curve, Electrochemical Impedance

INTRODUCTION

According to their good corrosion resistance in neutral aggressive media and their ability of processing, brasses are widely used in industries, particularly as condensers and heat exchangers in power plants [170-172]. When brass is dipped in a media containing chloride ion, an insoluble film of cuprous chloride is adsorbed on the brass surface. The copper ions can pass into the solution by disproportionation reaction or it can dissolve with the formation of complexes with CuCl₂ [173, 174]. The formation of stable Cu₂O is possible inside the pores of CuCl layer. As a result, the brass surface becomes enriched with copper while being impoverished by zinc during corrosion [174]. These changes make brass surface less resistant to corrosion than copper in media containing chloride [83]. Indeed, in the presence of oxygen, chlorides, sulphates or nitrates ions are exposed to localized corrosion [175-176]. However, the corrosion resistance of these alloys depends not only on their chemical composition but also on the environment medium nature [106, 148, 177-180].

Substantial improvement in brass passivity can be achieved using corrosion inhibitors. Most of the well-known corrosion inhibitors are organic compounds containing polar groups having nitrogen, sulfur and/or oxygen atoms and heterocyclic compounds with polar functional groups and conjugated double bonds [166, 181-183].

The aim of this work is to study the effect of addition of N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN10) on the corrosion resistance of the Cu-40Zn in 3% NaCl solution in the presence and in the absence of sulphide ions. Electrochemical techniques such as polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) combined with weight loss measurements and surface characterization have been used to characterize the inhibiting effect.

MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The working electrode was commercial brass Cu60Zn40. The chemical composition (wt %) was: 60Cu%, 38Zn%, 2Pb%.

2.2. Solutions

The solutions used in this study were prepared using reagent grade chemicals and ion-exchanged water. The standard aggressive medium was 3% NaCl. The sulphide ions S^{2-} were added as Na_2S in solution to the concentration of 2 ppm.

2.3. Inhibitor

The TN₁₀ (Figure 1) was prepared under the conditions of the transfer catalysis solid-liquid phase alkylation of 3-amino-1,2,4-triazole using as alkylating agent of alkyl halide in dimethyl formamide at ambient temperature and as base potassium carbonate, bromide, tetra-n-Buthyl ammonium as catalyst.

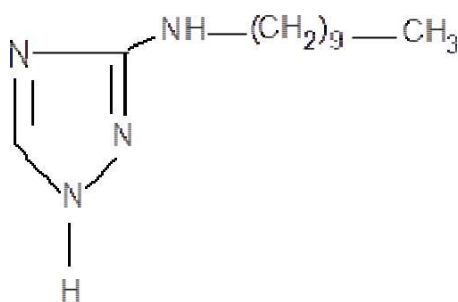


Figure 1: Chemical structure of the investigated N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀)

2.4. Weight loss measurement

Gravimetric experiments were performed with rectangular Brass coupons (5 cm × 3 cm × 0.3 cm). The solut ion volume was 300 mL of 3%NaCl solution, with and without inhibitor during 5 days at room temperature (298 K). At the end of the tests, the specimens were carefully washed with distilled water and adherent corrosion products were removed by immersing the coupons in 6% H_2SO_4 for 20s. Then, the coupons were rinsed with distilled water, cleaned with acetone, dried and then weighted. Duplicate experiments were performed in each case and the mean value of the weight loss was reported.

$$CR = 87,6 \times \frac{W}{D \times A \times t} \quad (1)$$

The corrosion rate CR and the percentage of inhibition efficiency E_{CR} (%) over the exposure period were calculated using the following equations [168] :

Where W is the weight-loss in (mg), t the immersion time in (hours), A the coupons area in (cm^2), D the density of the specimen in (g/cm^3).

$$E_{CR} = \frac{CR - CR_{inh}}{CR} \quad (2)$$

Where CR and CR_{inh} are the corrosion rate values in the absence and in the presence of inhibitor respectively.

2.5. Potentiodynamic polarization method

The measurements were carried out in a three electrodes electrochemical cell with a platinum counter electrode and an Ag/AgCl electrode as reference. The working electrode was a rotating disk consisting of cylindrical (60Cu-Zn) samples with 0.78cm² cross-sectional area. The rate of rotating electrode was 1000rpm. The potential scan rate was 1mV/s. For all the experiments, the surface pre-treatment was carried out by grinding with emery paper SiC (grades 120, 600 and 1200) and rinsed with distilled water before use.

The potential polarization studies were carried out using on PGZ100 potentiostat. The working electrode was initially immersed in aerated solution at room temperature and allowed to stabilize for 1 hour at open circuit potential. Then the cathodic and anodic curves were recorded.

The inhibition efficiency were calculated using the following formula :

$$E\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad (3)$$

Where i_{corr}^0 and i_{corr} are the corrosion current densities obtained in the absence and in the presence of the inhibitor, respectively.

2.6. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Electrochemical impedance spectra (EIS) were carried out at the open-circuit potential E_{corr} using a potentiostat PGZ100. The measuring ranged from 100 kHz down to 10 mHz, were applied in these tests which were performed in the potentiostatic mode at the corrosion potential after 1 hour of immersion time. Data were presented as Nyquist plots. E % were calculated using the following equation:

$$E\% = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^0} \quad (4)$$

where R_{ct}^i and R_{ct}^0 are the charge transfer resistance in the presence and the absence of TN₁₀, respectively.

2.5. Surface analysis

The surface morphology of the electrode was performed by using scanning electron microscope (SEM: Leica stereoxam 440). After 24 hours of immersion with and without inhibitor, the specimens were cleaned with double distilled water and dried at room temperature before to be examined by SEM technique.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Weight-Loss Method

Table 1 Shows the corrosion rate and inhibition efficiency of Brass by weight-loss measurements at different concentrations of inhibitor in NaCl 3% solution in the presence and in the absence of sulphide ions at room temperature (298K). The inhibition efficiency increases and CR decreases with the increase of inhibitor concentration. The optimal efficiency reaches 94.5% and 95.1% at 0.5 mM concentration of TN₁₀ without and with sulphide ions respectively.

Table 1: Weight-Loss results for Brass in NaCl 3% solution in the presence and in the absence of sulphide ions at different concentrations of TN₁₀ at 298K

Solution	TN ₁₀ (mM)	CR (x10 ⁻² mm.year ⁻¹)	E _{CR} (%)
3%NaCl	0	5,06	-
	0,5	0,28	94,5
3%NaCl + 2ppm S ²⁻	0	10,73	-
	0,01	2,75	57,7
	0,05	2,15	72,5
	0,07	1,08	85,3
	0,1	0,55	89,4
	0,5	0,47	95,1

3.2. Potentiodynamic polarization method

3.2.1. Effect of sulphide ions

3.2.1.1. Polarization curves

Figure 2 presents the cathodic and anodic polarization curves obtained separately from a potential close to E_{corr} in the absence or in the presence of 2 ppm of S^{2-} .

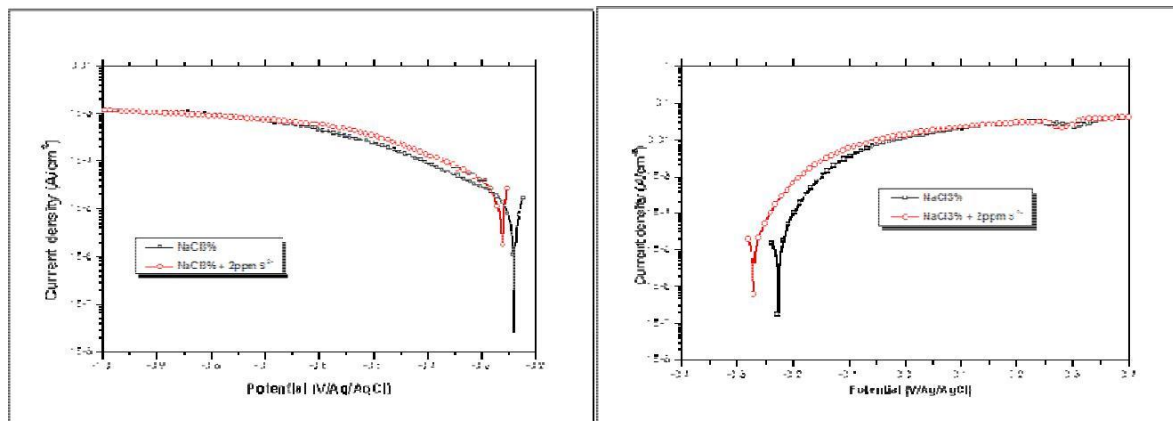


Figure 2: Cathodic and anodic polarization curves of brass in aerated 3%NaCl medium without and with 2ppm of S^{2-} at 298K; $\Omega = 1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$

For cathodic polarization curves, the addition of sulphide ions was accompanied by an increase of the current density values near to the corrosion potential. In the presence of sulphide ions, the cathodic curve showed a shape similar to that obtained in the 3% NaCl solution, and present a current diffusion plateau characteristic of the dissolved oxygen transport to the electrode.

The corrosion current density was determined by Tafel extrapolation of the current density-potential curve after correction of diffusion, by using the following relation (5) [184, 185] :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \quad (5)$$

Where:

I: current density at mixed process.

I^* : corrected current density.

I_L : limited current density.

Values of electrochemical parameters such as corrosion potential (E_{corr}), cathodic Tafel slop (b_c) and corrosion current density (I_{corr}) are given in **Table 2**.

Table2. Corrosion inhibition parameters of brass in aerated 3% NaCl solution without and with addition of 2 ppm of S^{2-} at 25°C.

Solution	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)
NaCl 3%	-232	12.93	-176
NaCl 3% + 2ppm S^{2-}	-262	27.41	-214

The corrosion current density increases from 12.93 μAcm^{-2} without sulphide to 27.41 μAcm^{-2} with 2ppm of sulphide, corresponding to 55% increase of the corrosion rate. This result indicates that sulphide addition induces an acceleration of the dissolution mechanism of brass.

For the anodic branch, we note an increase of the current density values. This shows the accelerating effect of the sulphide ions on the anodic reaction. This current exhibits a maximum and then increased again. This maximum current, was explained by the formation of CuCl , Cu_2O , and/or Cu_2S film that protects the copper from a further dissolution as the diffusion limiting current by CuCl_2 [78, 186, 187]. The subsequent current increase is due to the dissolution of copper in cupric ions [188-192].

3.2.1.2. Electrochemical impedance spectroscopy

Figure 3(A) presents Nyquist plot of impedance spectra of Cu-40Zn alloy in aerated 3% NaCl solution with and without 2 ppm of sulphide at corrosion potential (E_{corr}) after 1 h of stabilisation time.

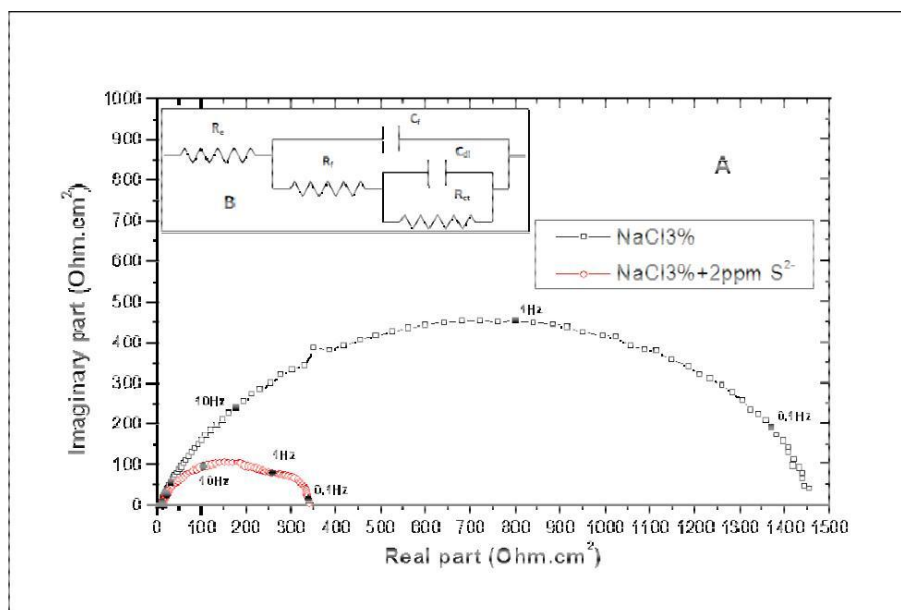


Figure 3: Impedance diagrams of Cu-40Zn in the corrosion test solution in the absence and the presence of sulphide ions after 60 min of stabilisation period. $\Omega = 1000$ rpm

The impedance spectra in the absence of sulphide ions presents one capacitive loop that can be attributed to a charge transfer process [94, 193]. The value of associated resistance is about 1.41 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. The capacity is in the order of 112 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

On adding sulphide ions to the 3% NaCl solution, the impedance diagram changes in shape and size. The diagram may be split into two capacitance loops. However, in contrast to the case of copper electrode as working electrode [169], the addition of sodium sulphate induces a new time constant. In other study [194], the impedance spectra in presence of pollutant such as ammoniac present two capacitive loops and the first loop can be attributed to a charge transfer process. The electrical equivalent circuit consists of two parallel R and C as proposed in Figure 3B. R_e represents the electrolyte resistance, C_{film} and R_{film} represent the coating capacitance and the resistance related to the electrolyte passing through the coating defect and the characteristic frequency at the maximum of the imaginary part, respectively. C_{dl} is the double layer capacitance, and R_t is the charge transfer resistance. The impedance parameters were calculated and listed in Table 3.

The circuit elements are defined as follows:

R_e : Electrolyte resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_f : Film resistance due to the ionic conduction through inhibitor layer ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

C_f : Film capacitance due to the electronic insulating property ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)

R_{ct} : charge transfer resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

C_{dl} : Double layer capacitance at the metal electrolyte interface ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Table 3: Parameters determined from diagrams presented in Fig. 3

Solution	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_f ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_t ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
NaCl 3%	13.48	-	-	1.41	112
NaCl 3% + 2ppm S^{2-}	12.52	277.4	194	0.047	3 609.4

According to the results presented in table 2, the value of the polarization resistance increases from $140 \Omega \text{ cm}^2$ without sulphides to $320 \Omega \text{ cm}^2$ with sulphide ions. These results are in good agreement with other work [47, 195, 196], showing that the presence of a small quantity of sulphide has a large catalytic effect on the oxygen reduction reaction. The presence of Cu_2S , which is an electronic conducting species, in the corrosion products layer, induce a rise to a double layer capacity [169].

3.2.2. Effect of *N*-decyl-3-amino-1,2,4 triazole (TN_{10})

3.2.2.1. Polarization curves

The cathodic and anodic polarization curves of brass obtained in 3% NaCl solution containing or not sulphide ions and with various TN_{10} concentrations are presented in Figures 4A and 4B. The range of TN_{10} concentrations investigated in this work was limited since the solubility of the synthesized compound was quite low (between 0.5 and 0.7 mM). All of these curves were obtained after 1 h of immersion time of the electrode in the electrolytic solution at open circuit potential (E_{oc}).

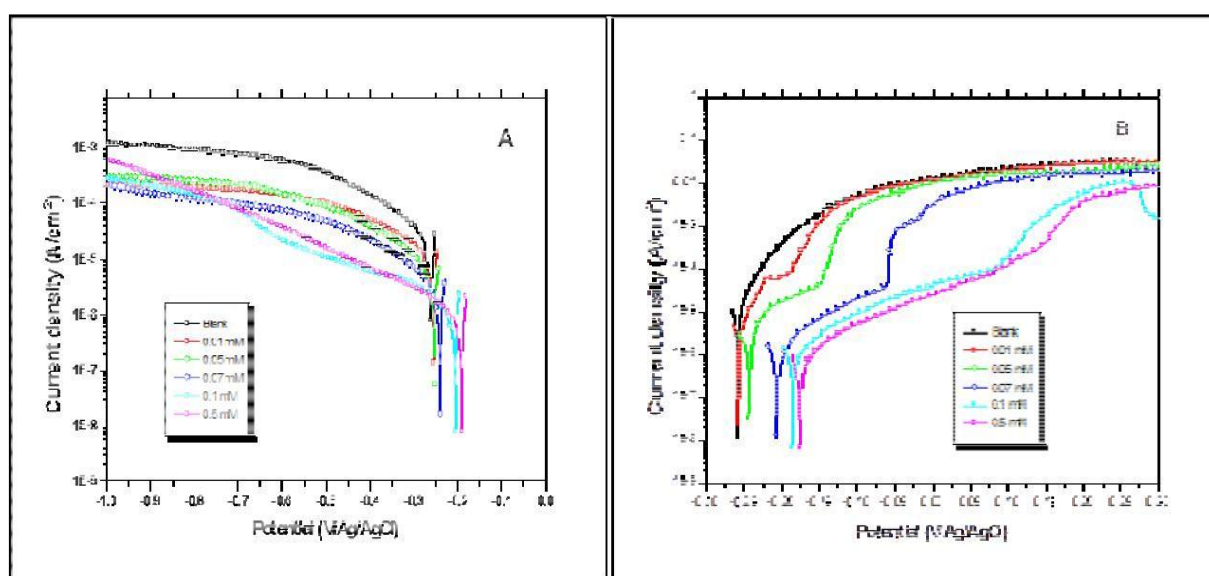


Figure 4: Cathodic and Anodic polarization curves of brass in aerated 3% NaCl without and with sulphide ions in the presence of TN_{10} at 298K; $\Omega=1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$

Addition of the investigated compound to the solution induces a decrease of cathodic and anodic current densities for all the concentration with displacement of the corrosion potential towards more positive values. For 0.5 mM of TN_{10} , a large linear domain is obtained, indicating a modification of the cathodic process kinetic control. Values of electrochemical parameters such as corrosion potential (E_{corr}), cathodic tafel slope (b_c), corrosion current density value (I_{corr}) and inhibition efficiencies ($E\%$) for various concentrations of TN_{10} are given in Table 4.

Table 4: Corrosion inhibition parameters of brass in aerated 3% NaCl solution without and with addition of TN_{10} at various concentrations at 298K

Solution	$[\text{TN}_{10}]$ (mM)	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	E (%)
3% NaCl+ 2ppm S^{2-}	Blank	-262	27.4	-214	-
	0.01	-262	11.2.4	-251	59.3
	0.05	-253	6.9	-219	74.9
	0.07	-240	3.4	-220	87.6
	0.1	-206	1.85	-204	93.3
	0.5	-191	0.85	-146	96.9

These results show that the values of cathodic Tafel slope (b_c) change with inhibitor concentrations. The inhibition efficiency of TN_{10} attained a maximum value of 96.9% at 0.5 mM. The inhibition efficiency increases with increasing concentration of inhibitor, indicating that a higher surface coverage was obtained in a solution with the optimum concentration of inhibitor.

Anodic polarisation curves presented in Figure 5B show also a change in the shape of polarisation curves may correspond to a likely change in the nature and rate of anodic reaction. Indeed, the addition of TN_{10} at different concentrations in a corrosive solution in presence of sulphide ions, leads to a substantial decrease of the anodic current density values and corrosion potential shift towards positive one. This confirms the establishment of a passive state of the brass in the presence of TN_{10} , which reduces its dissolution in 3% NaCl solution in the presence and in the absence of sulphide ions.

For a TN_{10} concentration higher than 0.07 mM, the anodic curve is modified and presents a passive domain, which is clearly observed compared to blank essay. This effect can be explained by the fact that the product tested acts by adsorption on the surface of the material and contributes to an establishment of anodic film formation. This passivity is broken with anodic over-tension. This effect can be attributed to the destruction or the desorption of the film formed by the TN_{10} on the surface of the electrode.

Figure 5 shows the variation of θ as a function of $\log C$ of TN_{10} , where θ is the surface coverage.

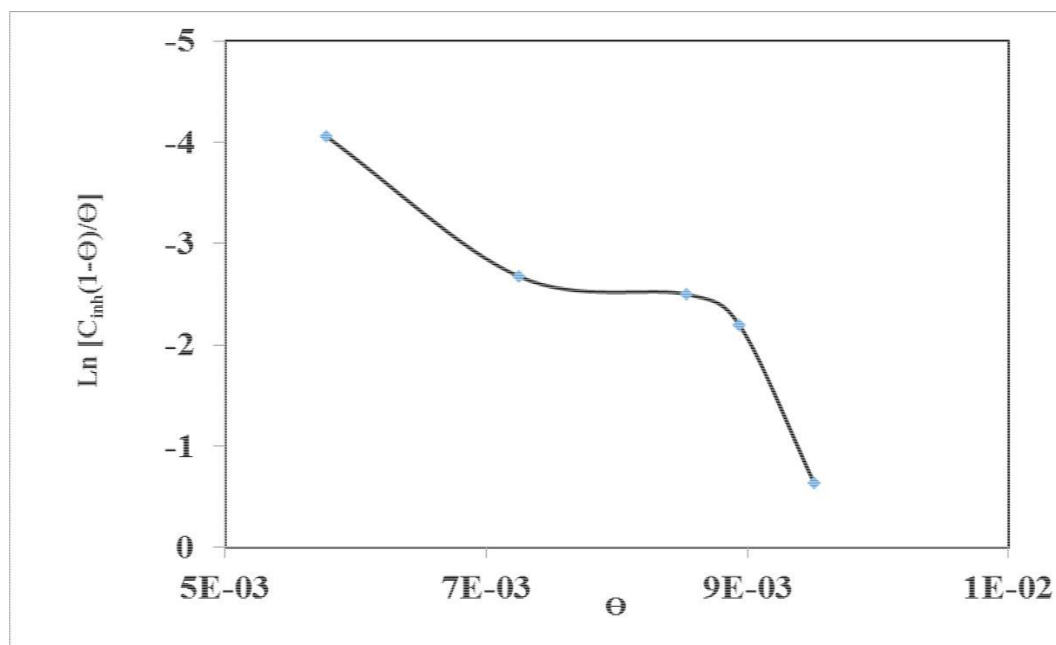


Figure 5. Frumkin isotherm model of TN_{10} on Brass surface

The TN_{10} adsorbs on the Brass surface according to the Frumkin isotherm model and the free energy of adsorption, is equal to -30 kJ/mol.

3.2.2.2. Electrochemical impedance spectroscopy

Figure 6 shows the impedance spectra collected on Brass electrode in 3% NaCl solution with sulphide ions in the presence of different TN_{10} concentrations. The insert presents high frequency domain of EIS in enlarged scale.

By adding of inhibitor, the impedance display of the electrode in TN_{10} containing the solution changes in shape and size, on the other hand it can be noticed that the impedance modulus increased in the presence of inhibitor.

This impedance reaches approximately 80 k Ω cm² in the presence of 0.5 mM TN_{10} . These diagrams show the presence of at least two different contributions. The first is located in the high frequency (R_f - C_f) and can be associated with the character of the dielectric film formed by the corrosion products, reinforced by the presence of inhibitor and the ionic conduction through the film pores. The second, at medium frequencies (R_{ct} - C_{dl}) attributed to the ability of the double layer at the electrolyte-Brass interface at the bottom of the pores, coupled charge transfer resistance. However, these diagrams can not be explained with only two R and C circuits displayed in Figure 4, and thus, a third R-C circuit was added. The use of such an electrical equivalent circuit is in agreement with the previous works [169]. Finally, at low frequencies, a third input of which the elements (C_F - R_F) are related to the

oxidation–reduction contribution of the corrosion products. Moreover, the values determined for (C_F - R_F) from the numerical simulations of the ac diagrams are not discussed in the text since it appears that they are scattered probably due to the fact that they are likely ascribed to corrosion products.

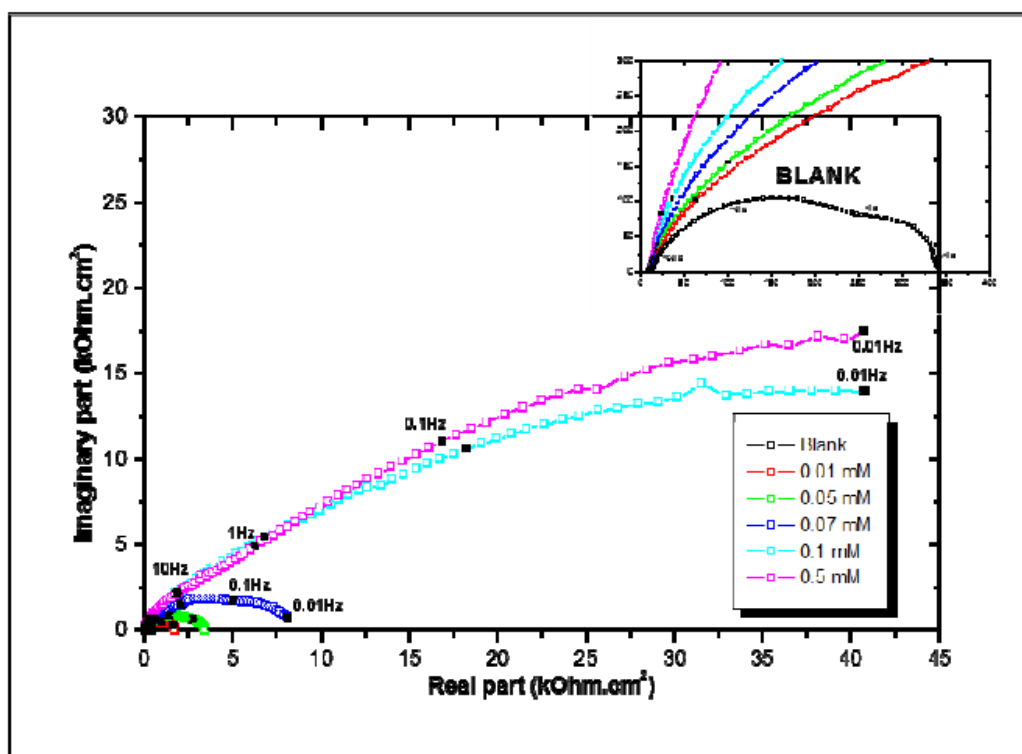


Figure 6: Impedance diagrams of Cu–40Zn in aerated 3%NaCl, with sulphide ions, in the presence of various concentrations of TN10 at 298K; $\Omega = 1000$ rpm

The results of non-linear regression calculation with a Z view method are superimposed in Figure 6, and the calculated variables are presented in Table 5.

Table 5: Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 6

Solution	[TN ₁₀] (mM)	R_c (Ω cm ²)	R_f (k Ω cm ²)	C_f (μ F cm ⁻²)	R_{ct} (k Ω cm ²)	C_d (μ F cm ⁻²)	E (%)
3%NaCl+2ppm S ²⁻	0	12.52	284.5	99.4	146.2	1193	-
	0.01	10.11	697.1	9.13	1.995	75.52	92.6
	0.05	10.34	904.2	6.226	3.980	71.44	96.3
	0.07	11.41	1.253	4.522	6.659	63.17	97.2
	0.1	10.08	1.330	1.071	55 910	56.92	99.7
	0.5	13.15	2.652	0.538	100 200	35.69	99.8

The film resistance R_f increases, globally, with TN₁₀ concentration whereas the C_f value decreases. The surface film formed in presence of TN₁₀ is therefore thicker and less permeable. From the R_f values calculated by a non-linear regression, the inhibiting efficiency increases with TN₁₀ concentration. The inhibiting efficiency is evaluated according to the equation (4). The inhibiting efficiency was close to 99.8% when 0.5Mm TN₁₀ was added in the sulphide containing test solution. Its efficiency is already as high as 90% when only 0.01mM TN₁₀ was present in the solution. The inhibiting efficiency determined by the EIS is close to that evaluated from the cathodic polarization curves. The value of C_d decreases with TN₁₀ concentration, which will be explained by a smaller area of brass directly in contact with electrolyte beneath the corrosion product layer or a less conducting nature of this film.

Figure 7 presents the effect of the immersion time on the impedance spectra at the corrosion potential. The inhibitor concentration was set at 0.5 mM. The shape of these curves is very similar to that obtained when varying the inhibitor concentration.

The polarization resistance (determined at the low frequency limit of the impedance spectrum) changes from about $0.1 \text{ M } \Omega \text{ cm}^2$ after 1 h to approximately $0.22 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ after 24 h immersion. This increase illustrates the protective effect of the TN_{10} , which is reinforced with the immersion time.

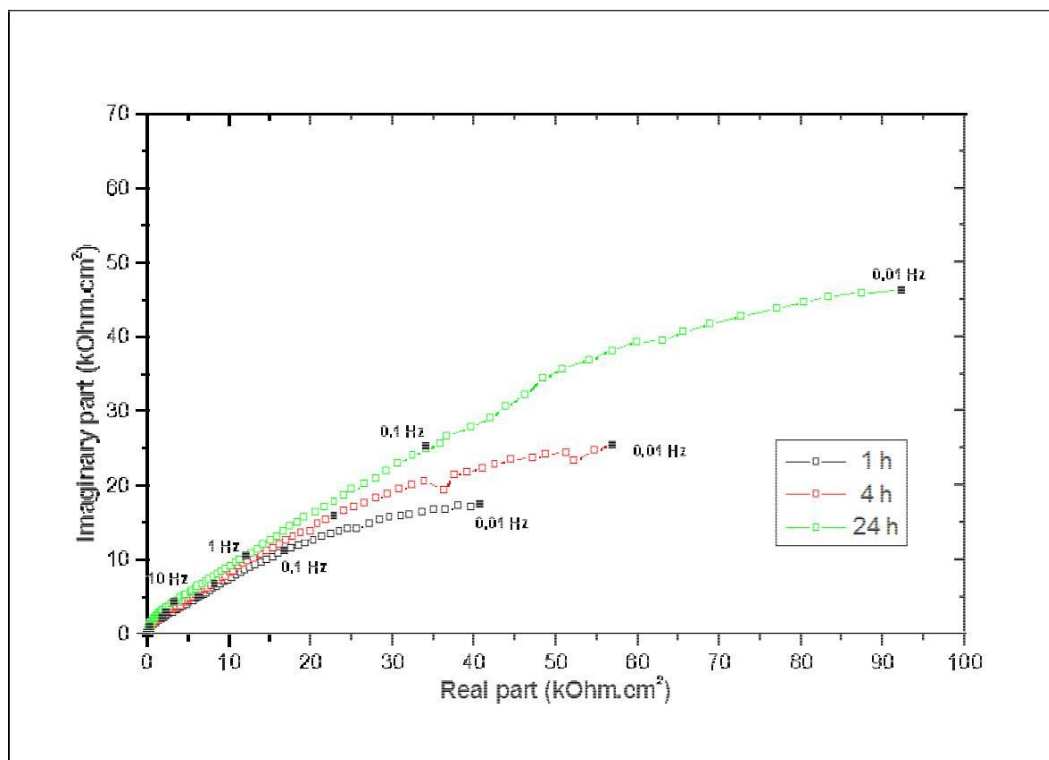


Figure 7: Impedance diagrams of Cu-40Zn in aerated 3% NaCl with sulphide ions in the presence of 0.5 mM of TN_{10} at various immersion times at 298K; $\Omega = 1000 \text{ rpm}$

The results of non-linear regression calculation with a Zview method are superimposed in Figure 7, and the calculated variables are presented in Table 6.

Table 6: Parameters determined by non-linear regression of the results presented in Figure 7

Time (h)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_f ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	C_f ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
1	13.15	2.652	0.538	100 200	35.69
4	10.32	4.375	0.509	150 300	26.46
24	10.21	7.835	0.507	217 600	18.28

3.3. Surface composition analysis

Figure 8A presents the surface morphology of Brass, after 24 h of immersion in 3% NaCl solution containing sulphide ions and in the absence of TN_{10} (reference solution). It can be seen that spongy corrosion products cover the alloy surface. In contrast, in the presence of TN_{10} (Figure 8B), almost no corrosion is revealed, and the grooves due to the initial surface abrasion remain clearly visible after 24 h immersion. Some precipitates observed are NaCl crystals, because of insufficient surface rinsing. The comparison of these two figures reveals a marked inhibiting efficiency of TN_{10} .

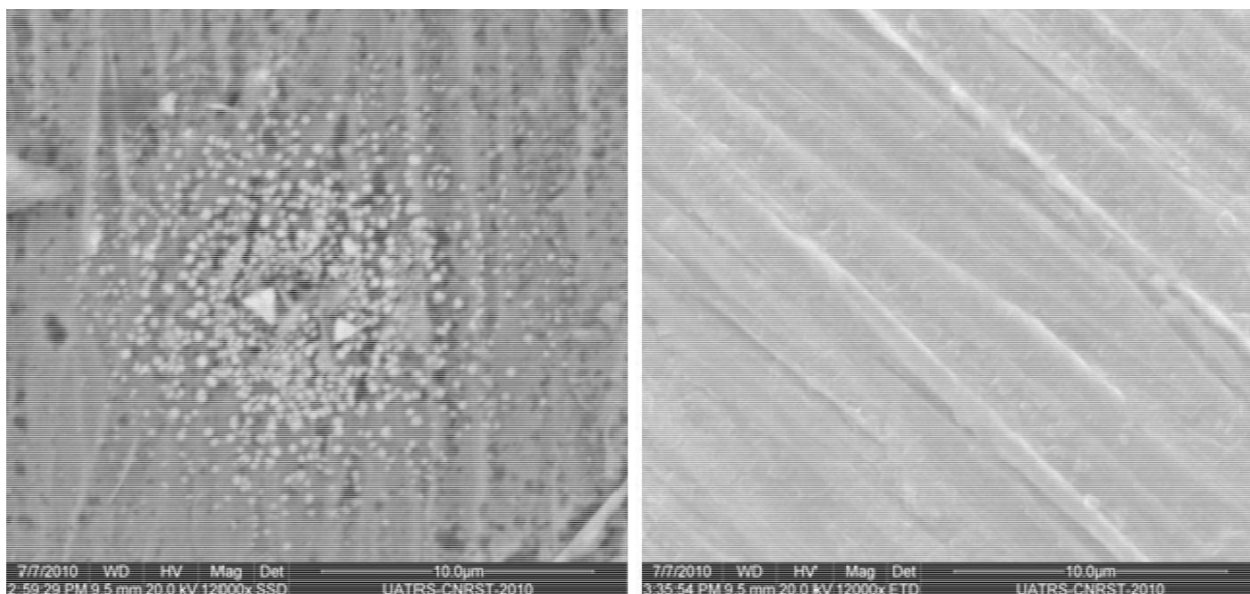


Figure 8: SEM picture of Cu–40Zn electrode surface after 24 h immersion in aerated 3%NaCl in the presence of sulphide ions, (A) in the absence and (B) in the presence of TN₁₀

CONCLUSION

An investigations on the effect of adding N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀) to 3%NaCl solution containing sulphide ions reveal that it is an excellent inhibitor for Brass.

The presence of 2 ppm of sulphide ions accelerates the dissolution of the brass in 3%NaCl solution and leads to the formation of sulphur rich, non-protective film at the surface.

The inhibitor acts on the anodic and cathodic electrochemical processes. Polarisation curves showed that the inhibiting effect of this compound results in a clear reduction of the cathodic and anodic current density values especially near corrosion potential. A remarkable inhibiting effect of TN₁₀ is observed when its concentration is higher than 0.1 mM. These results were confirmed by impedance tests where it was observed that the effect of inhibitor addition is distinguished by an increase of the resistance and a strong reduction of the electrochemical interface capacity value. Inhibition efficiency of this compound depends on its concentration. Indeed, it adsorbs on the Brass surface according to the Frumkin isotherm model.

The protective effect improves with immersion time, and reached values as high as 99% after 24 h of immersion time. Addition of TN₁₀ inhibitor modifies the characteristics of the interface Brass in 3%NaCl in presence of sulphide ions. All these lead to propose formation of strong inhibiting film, which could protect the metal.

III.3. Etude du pouvoir inhibiteur de 3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-Thione (MTS) et 4-Amino-3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-thione (MTSNH) contre la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans une solution de 3%NaCl. (Article 3 & 4)

III.3.1. Introduction

Dans le présent travail, nous allons étudier le pouvoir inhibiteur de deux composés organiques à savoir, 3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-Thione (MTS) et 4-Amino-3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-thione (MTSNH) sur la corrosion du laiton Cu-40Zn en solution NaCl 3% moyennant des méthodes électrochimique stationnaire et transitoire complétées par des analyses de surface tels que la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.3.2. Résultats et discussions

III.3.2.1. Méthode stationnaire

Suite aux résultats obtenus en mode stationnaire, l'ajout de MTS et de MTSNH au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique dans le domaine Tafelien pour toutes les concentrations avec un décalage de potentiel de corrosion vers les valeurs positives lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Par contre, pour des potentiel plus cathodiques, la valeur de la densité de courant est de l'ordre de 1 mA attribué à la diffusion de l'oxygène dissous. Ceci peut être expliqué probablement par la désorption des deux composés et la surface devient accessible à la diffusion de l'oxygène.

L'efficacité inhibitrice atteint respectivement 92% et 95,24 pour 1mM de MTS et MTSNH respectivement. Cet effet peut être expliqué par le fait que le produit testé agit par adsorption sur la surface du métal et contribue à la formation d'un film de MTS et de MTSNH qui fait barrière entre la surface métallique et la solution corrosive.

Pour la branche anodique, les valeurs de densité de courant sont sensiblement diminuées sur une grande gamme de potentiel anodique. Cette diminution est plus marquée à forte concentration en inhibiteurs.

La variation de la densité du courant montre un pseudo palier pour des potentiels inférieurs à 0,1V. Ce dernier devient plus large quand la concentration en MTS augmente.

Dans le cas de MTSNH et pour les concentrations 0,1mM à 1mM, un pseudo palier de passivité est apparu. Son étendu dépend de la concentration en inhibiteur indiquant une amélioration des propriétés protectrices du film formé quand la concentration augmente.

III.3.2.2. Méthode transitoire

➤ Effet des inhibiteurs

En présence des inhibiteurs et pour toutes les concentrations on note l'apparition d'une deuxième boucle capacitive en hautes fréquences plus définie. Cette modification des allures des diagrammes d'impédances en présence des inhibiteurs peut être attribuée à une modification du processus interfacial quand la concentration des inhibiteurs augmente.

A hautes fréquences, les résistances ont augmenté avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Les capacités diminuent pour atteindre une valeur attribuée à la double couche. En accord avec des études précédentes, nous attribuons cette boucle à l'établissement d'un film d'inhibiteur qui est épais et relativement compact. Ceci confirme l'hypothèse de la présence d'un film l'inhibiteur.

A basse fréquence les résistances augmentent aussi avec l'augmentation des concentrations. Par ailleurs les capacités correspondantes diminuent pour atteindre des valeurs qui peuvent être attribuées à la capacité de la double couche.

L'efficacité inhibitrice calculée est de l'ordre de 94,30% et 97,81% à 1mM en MTS et en MTSNH respectivement, ce qui justifie le caractère protecteur des deux inhibiteurs.

➤ Influence du temps d'immersion

Ces diagrammes maintiennent la même forme observée dans l'étude de l'effet de concentration. Ils montrent un comportement capacitif de l'interface dans la gamme de fréquence examinée avec deux boucles indiquant l'existence de deux constantes de temps.

La première boucle à haute fréquence est liée à la capacité du film C_f en parallèle avec la résistance du film R_f .

Aux basses fréquences, la contribution ($R_t - C_{dc}$) attribuée à la capacité double couche à l'interface électrolyte/laiton au fond des pores couplée de la résistance de transfert de charge.

En présence des inhibiteurs, on observe une importante augmentation des résistances R_f , elles passent de 3,02 $k\Omega.cm^2$ et de 7,39 $k\Omega.cm^2$ après une heure d'immersion à 7,39 $k\Omega.cm^2$ et 7,40 $k\Omega.cm^2$, en parallèle les capacités du film arrivent jusqu'à 0,21 $\mu F.cm^{-2}$ et 0,19 $\mu F.cm^{-2}$ après 24h d'immersion en MTS et en MTSNH respectivement.

L'augmentation de la résistance du film au cours du temps indique que l'effet protecteur de l'inhibiteur est maintenu au cours du temps d'immersion.

Aux basses fréquences, les capacités de double couche des deux inhibiteurs diminuent, elles passent de 63,84 $\mu F.cm^{-2}$ et de 49,29 $\mu F.cm^{-2}$ après une heure d'immersion à 62,66 $\mu F.cm^{-2}$ et 36,29 $\mu F.cm^{-2}$ après 24h d'immersion en MTS et en MTSNH respectivement. Ceci indique le renforcement des propriétés de protection à partir des premières heures d'immersion.

III.3.2.3. Analyse de Surface : Observation de l'état de la surface par MEB

L'étude de la morphologie de surface de l'échantillon a été effectuée à l'aide de microscope à balayage électronique en absence et en présence des inhibiteurs. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons exposés au milieu corrosif pendant des durées d'immersion de 24h et ont subi le même pré traitement que ceux utilisés dans les expériences électrochimique.

Les observations obtenues sans et avec inhibiteurs sont montrent que l'état de surface en présence de 1mM MTS et de MTSNH ne présente aucune attaque de corrosion comparé à celui du témoin. Ceci confirme l'effet protecteur marqué des inhibiteurs. La surface reste peu attaquée comme en témoignent les stries de polissage avec quelques précipités. Ces précipités ont été identifiés comme des cristaux de NaCl, leur présence est due probablement à une insuffisance de rinçage. Un rinçage vigoureux de la surface aurait pu faire disparaître les produits de corrosion.

III.3.2.4. Détermination du taux de recouvrement

Le taux de recouvrement (θ) est calculé, à l'aide de la résistance de transfert de charge, selon la relation :

$$\theta = 1 - \frac{R_t}{R_t^{inh}}$$

avec R_t^{inh} et R_t sont les résistances de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteur.

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption présente une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité. Ceci montre que l'adsorption de MTSNH à 20°C sur la surface de l'alliage en milieu étudié obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La valeur de ΔG_{ads}^0 calculés est plus proche de - 40kJ.mol⁻¹ dans le cas de MTSNH montrant que cet 'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.

III.3.2. Conclusion

L'étude de l'effet inhibiteur du 3-méthyle-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) sur la corrosion de l'alliage Cu-40Zn dans NaCl 3 % a montré que cette molécule inhibe à la fois la réaction anodique et cathodique. Son action dans le domaine cathodique se traduit par une diminution de la pente en modifiant la cinétique de réduction de l'oxygène. Dans le domaine anodique, l'action du MTS se manifeste par une diminution considérable du courant anodique dans un large domaine du potentiel. L'état passif de l'alliage Cu-40Zn apparaît alors très nettement. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 92 % pour une concentration de 1mM. Comparé au 4-Amino-3-méthyl-1,2,4-Triazole-5-thione (MTSNH), le MTS agit de la même manière sur le domaine cathodique et anodique bien que l'efficacité du MTSNH calculée à partir des branches cathodiques et de 95,24% pour la même concentration de 1mM. Cette efficacité est supérieure à celle du MTS.

En présence des deux composés MTS et MTSNH, les spectres d'impédance électrochimique présente deux constantes de temps. L'augmentation de R_f avec le temps d'immersion suggère que le film formé se renforce avec le. Ils ont montré, en effet, qu'une

dissolution initiale du cuivre est nécessaire pour la formation de film de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice atteint 94,30% et 97,81% après 1h d'immersion pour la concentration de 1mM en MTS et MTSNH respectivement.

La micrographie au MEB de la surface après 24 heures d'immersion au potentiel libre dans NaCl 3% en absence et en présence de 1mM de MTS et MTSNH. A leur absence, les produits de corrosion recouvrent toute la surface de l'électrode. En revanche, en leur présence, la surface reste peu attaquée. Ce résultat confirme les efficacités inhibitrices obtenues par les mesures d'impédances électrochimiques.

L'adsorption du MTSNH sur la surface de l'alliage suit l'isotherme de Langmuir dans le milieu étudié.

Corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione

M.Damej¹, D. Chebabe*¹, M. Benmessaoud², A. Dermaj², H. Erramli¹,
N.Hajjaji¹ and A. Srhiri³

In this work, a new organic compound as methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) was tested as brass corrosion inhibitor. It was synthesised and characterised using IR, ¹HNMR and ¹³CNMR spectra. The synthesised inhibitor was tested against brass 60Cu–Zn corrosion in 3% NaCl solution using potentiodynamic polarisation and impedance spectroscopy (EIS) as electrochemical methods. In addition, the SEM and EDX were used to characterise the metal surface state. It has been observed that the inhibition efficiency increases with increasing concentration of MTS. The potentiodynamic polarisation results revealed that the inhibitor acts as mixed type one. The EIS spectra indicate that the charge–transfer resistance value increases with increasing MTS concentrations. Scanning electron microscopy results reveal that MTS acts as a good inhibitor. The inhibition efficiency seems to be interpreted by formation of a protective layer on brass surface.

Keywords: Brass, 3%NaCl, MTS, Adsorption, Inhibition

Introduction

Copper and its alloys meet the requirements of many industrial applications. This type of material is used in marine environment, because of its high resistance to corrosion and corrosion–erosion. The Cu–Zn alloys are known as brass. These alloys present best mechanic properties [74]. Numerous studies have shown that triazole derivatives have useful corrosion effect [197, 198]. Many studies have been devoted to the inhibition of copper and brass in various environments by organic compounds [83, 79, 99, 199, 200].

The most efficient compounds are heterocyclic derivatives containing N and S, due to their action as multiple active centres for chemisorptions. Studies of the corrosion inhibition of brass with organic compounds are reported elsewhere [201, 202].

In this work, 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) containing nitrogen and sulphur has been studied on the corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by potentiodynamic polarisation curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) diagrams and scanning electron microscopy (SEM). Potentiodynamic polarisation results have shown that the inhibitor studied acts as mixed type one and its inhibition efficiency was found to be around 94% at 10⁻³M of inhibitor concentration. The impedance diagrams show that the protective effect of MTS is attributed to the formation of a thin and compact inhibitor film on the brass surface. Scanning electron microscopy technique confirms the good protective effect of the MTS.

¹Laboratory of Materials Electrochemistry and Environment, Faculty of Science, University Ibn Tofail, BP133, 1400, Kenitra, Morocco

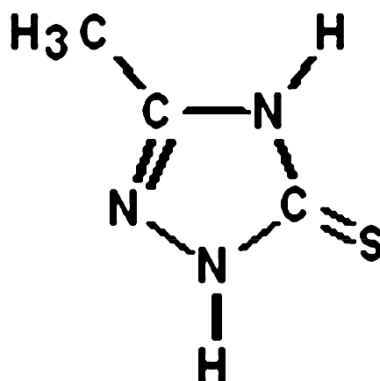
²Laboratory of Energy, Environment and Materials, University Mohammed V Agdal, High School of Technology, B.P., 227 Sale´ medina, Morocco ³Sevichim Society SARL Production of Corrosion Inhibitors, 101rue Maa` mora, Nu 10, Kenitra, Morocco

*Corresponding author, email D_Chebabe@hotmail.com

Experimental

Inhibitor

The MTS is prepared by simple solvolysis of thiosemi-carbazide in acetic acid for 4 h followed by an intermolecular cyclisation of the intermediate compound in ethanol with the presence of an excess of sodium for 24 h at reflux to give MTS. The yield of reaction is about (80%), the structure of this compound (Fig. 1) was confirmed with IR and NMR spectral analysis.



1 Chemical structure of investigated 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) spectral characteristics

Electrolyte solution

The electrolyte solution was 3% NaCl, which was prepared by dissolution in distilled water, reagent grade NaCl 'Merck'. All tests have been carried out in aerated solution at 25°C.

Brass samples

The sample studied as working electrode was commercial brass of the following chemical composition: Cu (60.61%), Zn (39.19%), Al (0.12%) and Si (0.08%).

Electrochemical techniques

Polarisation measurements

The polarisation studies were carried out with brass strips having an exposed surface area of 0.78 cm². The working electrodes were made of Cu-40Zn. Brass specimens were machined into cylinders and mounted in polytetrafluoroethylene moulds. Before all measurement, the alloy samples were polished mechanically successively with 600, 1000 and 1200 grade emery paper, and finally rinsed with double distilled water and dried with hot air.

Electrochemical measurements were conducted in a conventional three-electrode cylindrical glass and thermo-stated cell with platinum sheet as counter electrode and the Ag/AgCl as reference one.

The potential polarisation studies were carried out using on PGZ101 potentiostat. The working electrode was initially immersed in aerated solution at 25°C, and allowed to stabilise for 1 h at open circuit potential. Then the cathodic anodic curves were recorded by changing stepwise potential as 1 mV s⁻¹ and under rotating electrode rate about 1000 rev min⁻¹.

EIS measurements

Electrochemical impedance spectra were carried out at the open circuit potential E_{corr} using a potentiostat PGZ101. The measuring ranged from 100 kHz down to 10 mHz, were applied in these tests, which were performed in the potentiostatic mode after 1 h of immersion time at E_{corr} . The impedance diagrams are given in the Nyquist representation.

Surface analysis

The surface morphology of the electrode was examined with a scanning electron microscope (Leica stereoxam 440). After 24 h of immersion with and without inhibitor, the specimens were cleaned with double distilled water and dried at room temperature.

Results and discussion

Potentiodynamic measurements

The cathodic and anodic polarisation curves of brass (Cu–40Zn) obtained at 1000 tr min⁻¹ in 3% NaCl solution with various MTS concentrations are presented in Figs. 2 and 3, respectively.

Values of associated electrochemical parameters such as corrosion potential (E_{corr}), cathodic Tafel slop (b_c), corrosion current density value (I_{corr}) and inhibition efficiencies ($E\%$) for various concentrations of MTS are given in Table 1. The inhibiting efficiency $E\%$ was calculated according to the following expression

$$E\% = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0}$$

where I_{corr}^0 and I_{corr} are the corrosion current density values respectively without and with the inhibitor, determined by extrapolation of cathodic Tafel lines to the corrosion potential.

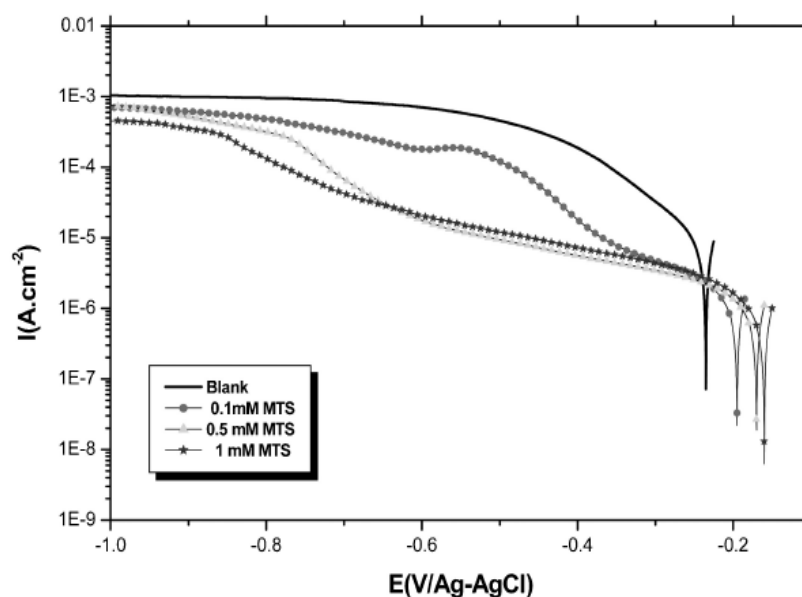
All of these curves were obtained after 1 h of immersion time of the electrode in the electrolytic solution at open circuit corrosion potential (E_{corr}). Then cathodic and anodic polarization curves were recorded from independent experiment. The initial potential was stated at slightly more positive potential from E_{corr} for the cathodic scans, and conversely, it was set at a slightly more negative value from E_{corr} for the anodic scans.

We note that the addition of MTS leads to a decrease in cathodic and anodic current densities with a slight shift of corrosion potential toward positive values is observed when the concentration of inhibitor increases.

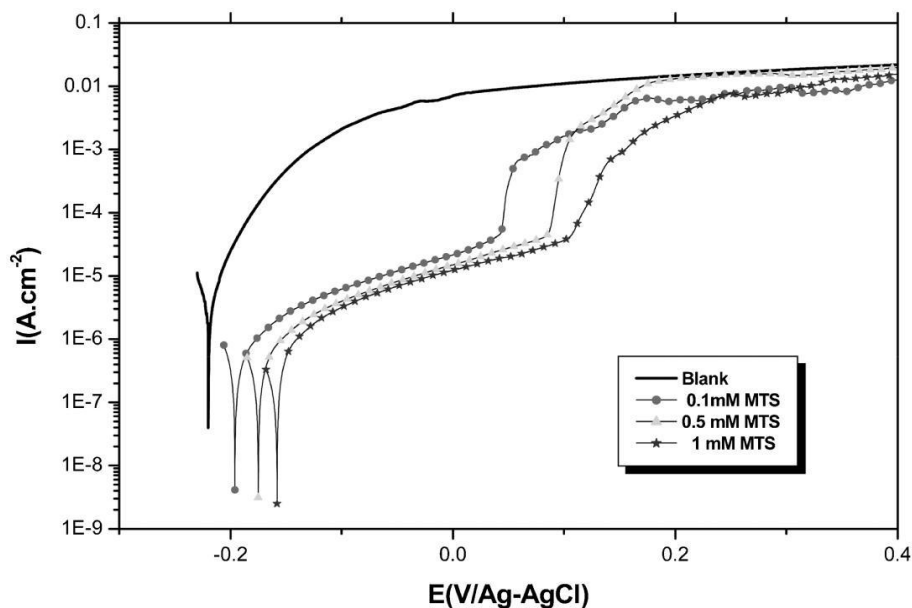
In the cathodic branch, we note that current density value increases to -0.8 V(Ag/AgCl), and then stabilizes; the diffusion current density value is around 1 mA attributed to the diffusion limited reduction current of dissolved oxygen, which persists in all concentrations of MTS.

For the anodic branch, in the presence of MTS, the current density values are significantly decreased on a large anodic potential range. The decrease in current values are more marked where the inhibitor concentrations increase.

The inhibition efficiency $E\%$ is respectively about 88, 91 and 92% for 0.1, 0.5 and 1mM of MTS. This effect can be explained by the fact that the product tested acts by adsorption on the metal surface and contributes to an establishment of MTS film formation. However, at higher electrode polarisation, the presence of MTS scenes to have low effect, because the anodic current density values are sensibly equal to those obtained without inhibitor. This may be attributed to inhibitor film desorption or degradation [198, 203].



2 Cathodic polarisation curves of brass in aerated 3% NaCl without and with various concentrations of inhibitor MTS at 25°C; $\Omega = 1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$



3 Anodic polarisation curves of brass in aerated 3% NaCl without and with various concentrations of inhibitor MTS at 25°C; $\Omega = 1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$

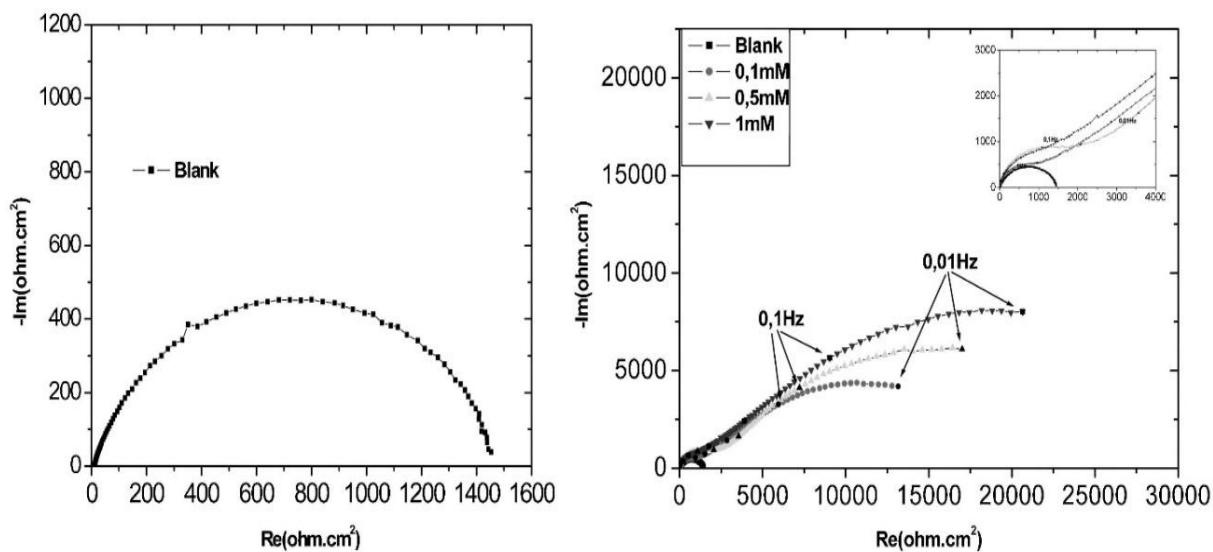
Table 1 Electrochemical parameters from polarisation measurements on brass in 3% NaCl without and with different inhibitor concentrations

[MTS]	Cathodic area			Anodic area			
	$E_{\text{corr}}/\text{mV}(\text{Ag-gCl})$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$b_c/(\text{mV}/\text{dec})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}(\text{AgAgCl})$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$b_a/(\text{mV}/\text{dec})$	E %
0 M	-235 ± 0.006	10.68 ± 0.003	-135 ± 0.007	-220 ± 0.004	10.35 ± 0.002	45 ± 0.005	
0,1mM	-198 ± 0.005	1.28 ± 0.002	-163 ± 0.003	-195 ± 0.006	0.98 ± 0.004	118 ± 0.004	88
0,5mM	-171 ± 0.005	1.00 ± 0.004	-208 ± 0.007	-173 ± 0.006	0.82 ± 0.003	104 ± 0.004	91
1mM	-168 ± 0.007	0.88 ± 0.003	-208 ± 0.002	-157 ± 0.005	0.65 ± 0.005	98 ± 0.003	92

EIS

Effect of inhibitor concentrations

The impedance diagrams are obtained in Nyquist plot, with and without inhibitor for different concentrations, are represented in Fig. 4. The electrode was polarised at the free corrosion potential until a steady state was attained.



4 Nyquist plot of brass 60Cu–Zn in 3% NaCl without and with various concentrations of inhibitor

The impedance spectra in the absence of MTS present one capacitive loop [94, 193]. In agreement with that found on pure copper [204, 205]. In the presence of inhibitor, it can be noticed that the impedance modulus increased dramatically.

Various parameters such as charge-transfer resistance (R_{ct}), double layer capacitance (C_{dl}) and inhibition efficiency obtained from impedance measurement are shown in Table 2.

The inhibition efficiency is calculated using charge transfer resistance from the following equation

$$E\% = \frac{R_t - R_t^0}{R_t}$$

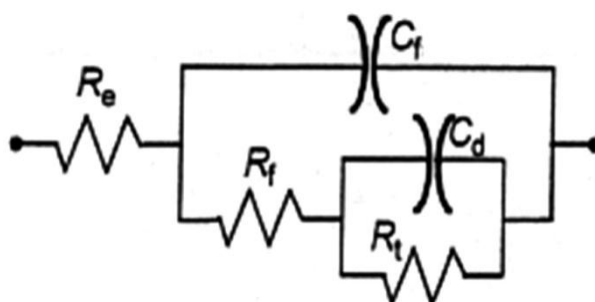
where R_t and R_t^0 are the charge transfer resistance in the presence and absence of MTS, respectively.

Table 2 Impedance measurements and inhibition efficiency on brass 60Cu–Zn in 3% NaCl solution without and with various concentrations of MTS

MTS	$R_{HF}/k\Omega.cm^2$	$C_{HF}/\mu F.cm^2$	$R_{LF}/k\Omega.cm^2$	$C_{LF}/\mu F.cm^2$	E %
0 mM	1.41±0.01	112±0.03	...
0.1 mM	1.46±0.01	1.08±0.04	16.84±0.02	94.49±0.04	91.6
0.5 mM	2.51±0.05	0.63±0.02	21.56±0.02	67.54±0.02	93.5
1 mM	3.02±0.01	0.52±0.03	24.92±0.04	63.84±0.03	94.3

At high frequency range, it is found that the resistance values increased with increasing inhibitor concentration and reached 3.02 $k\Omega.cm^2$ at $10^{-3}M$; against capacity decreases from 1.08 $\mu F.cm^2$ at $10^{-4}M$ to 0.52 $\mu F.cm^2$ at $10^{-3}M$. These values are very less compared to that usually attributed to the double layer. In accord with previous studies, we attribute this loop to inhibitor film establishment which is thick and relatively compact. This confirms the hypothesis of the presence of a relatively thick film of inhibitor.

At low frequency range, the charge transfer resistance passes from 1.41 $k\Omega.cm^2$ in the case of 3% NaCl to 24.92 $k\Omega.cm^2$ in the presence of $10^{-3}M$ of MTS. The corresponding capacity decreases from 112 to 63,84 $\mu F.cm^2$. These capacity values may be attributed to the ability of the double layer. According to this observation, the following electrical equivalent circuit is proposed Fig. 5.



5 Electric equivalent circuit. Origin of circuit elements is as follows: R_e , electrolyte resistance; R_f , film resistance; C_f , film capacitance due to electronic insulating property; R_t , charge transfer resistance; C_d , double layer capacitance at metal electrolyte interface

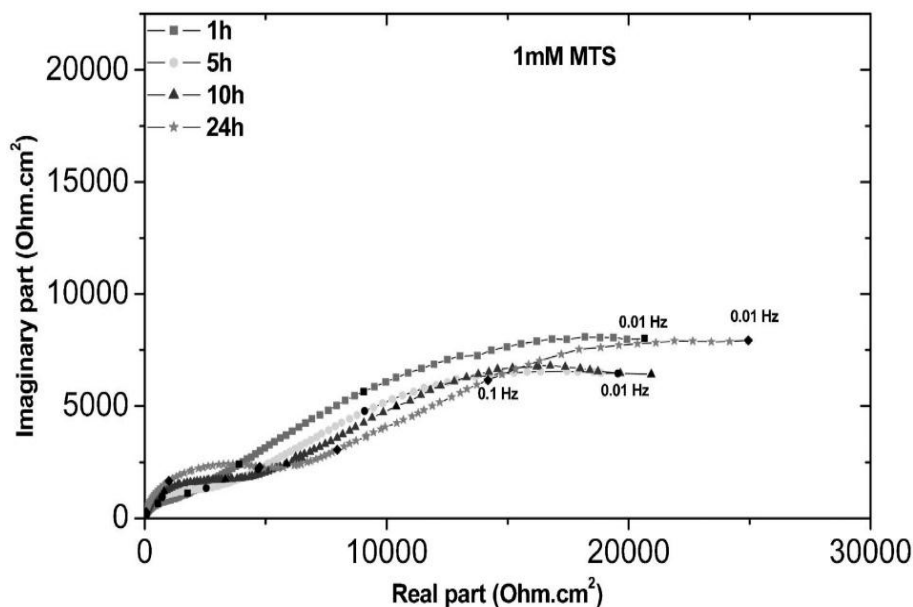
Effect of immersion time

Figure 6 shows the impedance diagrams obtained in 3% NaCl at $10^{-3}M$ of MTS at the corrosion potential after the brass electrode was exposed to the solution for different times. It maintains the same shape observed in the effect of concentration study.

These diagrams show a capacitive behaviour of the interface in the frequency range examined with two loops indicating the existence of two time constants.

The first loop at high frequency is related to the ability of the film C_f in parallel with the resistance of the film R_f .

After 1 h of immersion, C_f is about $0.52 \mu\text{F cm}^{-2}$ then decreases with time to reach a value of $0.21 \mu\text{F cm}^{-2}$. This is due to the reinforcement of the thickness of the adsorption film on the metal surface, decreasing the extent of dissolution reaction. R_f increases in parallel with the immersion time, and it spends from 3.02 to $7.39 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. The increase in film resistance with time indicates that the protective effect of inhibitor is maintained with immersion time. The associated parameters (R , C) values are listed in Table 3.



6 Influence of immersion time on shape of impedance diagrams interfaces 60Cu–Zn/3%NaCl+ 10^{-3} M (MTS). $\Omega = 1000 \text{ rev min}^{-1}$

Table 3 Parameters determined from electrochemical impedance diagrams of interface 60Cu–Zn/3% NaCl+ 10^{-3} M MTS for different immersion times. $W = 1000 \text{ rev min}^{-1}$

Time (h)	$R_{HF}/\text{k}\Omega.\text{cm}^2$	$C_{HF}/\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$	$R_{LF}/\text{k}\Omega.\text{cm}^2$	$C_{LF}/\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$
1	3.02 ± 0.01	0.52 ± 0.03	24.92 ± 0.04	63.84 ± 0.03
5	4.24 ± 0.03	0.37 ± 0.02	20.55 ± 0.05	77.42 ± 0.02
10	5.92 ± 0.02	0.26 ± 0.02	20.81 ± 0.03	76.45 ± 0.02
24	7.39 ± 0.02	0.21 ± 0.03	25.39 ± 0.04	62.66 ± 0.03

At low frequencies there is a decrease in the charge transfer resistance of 24.92 to $20.81 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ after 10 h immersion then returns to increase with time. This indicates the formation of an inhibitor film that reinforces the protective properties with immersion time below 10 h.

Surface analysis

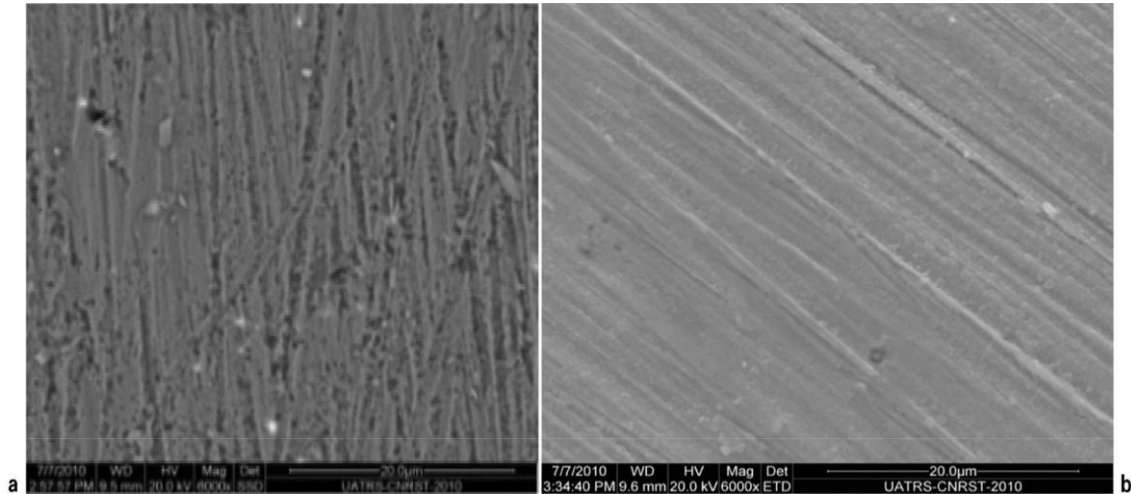
Figure 7a presents the sample surface morphology after 24 h of immersion time in 3% NaCl in the absence the MTS. It can be seen that spongy corrosion products cover the brass (Cu–40Zn) surface. In contrast, in the presence of MTS. Figure 7b reveals almost no corrosion, and the grooves due to the initial surface abrasion remain clearly visible after 24 h immersion. Some precipitates observed are NaCl crystals that appeared because of insufficient surface rinsing to avoid a washout of the corrosion products. The comparison of these two figures reveals a marked inhibiting efficiency of MTS.

Conclusion

The following conclusions were made from the study.

1. The addition of 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione results in a reduction of the cathodic and anodic current.
2. Inhibition efficiency increase with increasing inhibitor concentrations to reach the maximum value of 94,3% in the presence of 10^{-3} M of MTS at 25°C .
3. Polarization curves indicated that the MTS acts as a mixed-type inhibitor.

4. Impedance method indicates that addition of inhibitor is distinguished by an increase in the charge transfer resistance value and a strong reduction in the electrochemical interface capacity value.
5. The inhibition efficiency of MTS increases with increasing immersion time.
6. Surface exam with SEM has shown that inhibitor addition leads to obtain an electrode area without corrosion product as shown in the absence of inhibitor. This result confirms the protective effect of the MTS by formation of strong inhibiting film which could passive the metal.



7 Observation (SEM) after 24 h corrosion test at open circuit, in (a) absence and (b) presence of inhibitor 10^{-3} M of MTS

J. Mater. Environ. Sci. 7 (3) (2016) 738-745
ISSN: 2028-2508
CODEN: JMESC

Damej et al.



Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution

M. Damej^{1*}, H. Benassaoui¹, D. Chebabe¹, M. Benmessaoud², H. Erramli¹,
A. Dermaj¹, N. Hajjaji¹ and A. Srhiri³

¹ Laboratory of Materials Electrochemistry and Environment, Faculty of Science, University Ibn Tofail, B.P 133, 1400, Kenitra, Morocco.

² Laboratory of Energy, Environment and Materials, University Mohamed V of Rabat, Hight School of Technology, B.P 227 Sale Medina, Morocco

³ Sevichim Society SARL Productions of Corrosion Inhibitors, 101rue Maamoura, N° 10,

Received 29 Apr 2015, Revised 14 Jan 2016, Accepted 24 Jan 2016

*Corresponding author: E-mail: Damejtasnim@yahoo.fr; Phone: (+212)0604600885

Abstract

Corrosion inhibition of Cu60Zn40 alloy in aerated 3% NaCl solution using 4-amino-3-methyl -1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The Surface analysis studies were carried out by scanning electron microscopy (SEM). Effect of immersion time on the efficiency of the corrosion inhibition process was studied. The inhibiting efficiency found to increase with increasing inhibitor concentrations and with increasing immersion time. The polarization curves indicate that MTSNH act as mixed type inhibitor retarding both anodic and cathodic reaction. The impedance results show a change the corrosion mechanism of brass in the presence of inhibitor. Appropriate electric equivalent circuit model was used to calculate the impedance parameters. SEM studies confirm the presence of protective MTSNH film on the alloy surface.

Keywords: Corrosion inhibition, NaCl, Cu60Zn40 alloy, 4-amino-3-methyl -1,2,4-triazole-5-thione.

1. Introduction

Copper and its alloys are industrial materials with a wide variety of applications due to electrical, thermal, mechanical and corrosion resistance properties, among others. But, in the presence of oxygen, chlorides, sulphates or nitrates ions they are exposed to localized [175, 176]. However, the corrosion resistance of these alloys not only depends on their chemical composition but also depends on the environment medium nature. It is noticed that organic inhibitors containing nitrogen, oxygen and/or sulfur have been widely used for copper and its alloys [206, 207]. The corrosion inhibition by heterocyclic compounds containing azole nucleus have been found to be effective inhibitors for copper and its alloys in different corrosive media [208-212].

The aim of this present paper is to study the effect of the addition of 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) on the corrosion resistance of Brass in 3% NaCl solution using different techniques such as potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy and surface analysis techniques.

2. Experimental

2.1. Materials

The composition of the Brass studied was (wt %): 60.61% Cu, 39.19% Zn, 0.12% Al, and 0.08% Si.

2.2. Solutions

The aggressive solution of 3% NaCl was prepared by diluting in distilled water, reagent grade NaCl "Aldrich".

2.3. Inhibitor

The MTSNH is prepared by simple solvolysis of thiocarbohydrazide in refluxed acetic acid, and after cooling to obtain 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione [213]. The structure of this compound (Figure 1) was confirmed by NMR analysis.

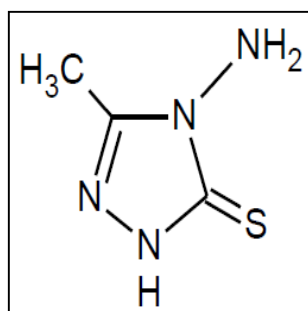


Figure1: Chemical structure of 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH)

Spectral characteristics:

^1H NMR(75 MHz, DMSO-d₆) δ : CH₃: 2.22, NH₂: 5.49, NH: 13.38

^{13}C NMR(75MHz, DMSO d₆) δ : 10.86(CH₃), 149.611(C=N), 165.84(C=S)

2.4. Potentiodynamic polarization method

The potentiodynamic polarization curves were recorded using a potentiostat PGZ101. The electrochemical measurements were performed in a conventional three electrodes electrochemical cell: Consisting of platinum electrode as Auxiliary electrode, saturated calomel electrode (SCE) as the reference and Brass alloy as the working electrode the form of a disc of the surface 0,78cm².

The samples were first polished with emery paper grade 1200 and rinsed with distilled water.

The working electrode was initially immersed in aerated solution at room temperature, and allowed to stabilize for 1 hour at open circuit potential. Then the cathodic and anodic curves were recorded by potentiokinetic mode with a scan rate of 1mV/s and the rotation speed is 1000 rpm.

From this study we obtained the corrosion current density (i_{corr}), corrosion potentials (E_{corr}), cathodic and anodic Tafel slopes (β_c) and (β_a). The inhibiting efficiency (IE %) was calculated from corrosion current density using the following formula

$$E\% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \quad (1)$$

Where i_{corr}^0 and i_{corr} are the corrosion current densities obtained in the absence and in the presence of the inhibitor, respectively.

2-5-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra were carried out at the open-circuit potential E_{corr} using a potentiostat PGZ101. The measuring ranged from 100 kHz down to 10 mHz, were applied in these tests which were performed in the potentiostatic mode at the corrosion potential at 1 hour of immersion time. Data were presented as Nyquist plots. The IE % was calculated using the following equation.

$$E\% = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^0} \quad (2)$$

where R_{ct}^i and R_{ct}^0 are the charge transfer resistance in the presence and the absence of MTSNH, respectively.

2-6-Surface analysis

The surface morphology of the electrode was examined with a scanning electron microscopy (SEM; Leica stereoxam 440). After 24 hours of immersion with and without inhibitor, the sample was cleaned with double distilled water and dried at room temperature. The morphology of Brass surface was examined by SEM technique.

3. Results and discussion

3. 1. Potentiodynamic polarization studies

The cathodic and anodic polarization curves of the brass obtained with a RDE at 1000 rpm in 3% NaCl solution with various MTSNH concentrations are presented in Figures 2 and 3, respectively. All of these curves were obtained after 1h of immersion of the electrode in the electrolytic solution at open-circuit corrosion potential (E_{corr}). Then cathodic and anodic polarization curves were recorded from independent experiments.

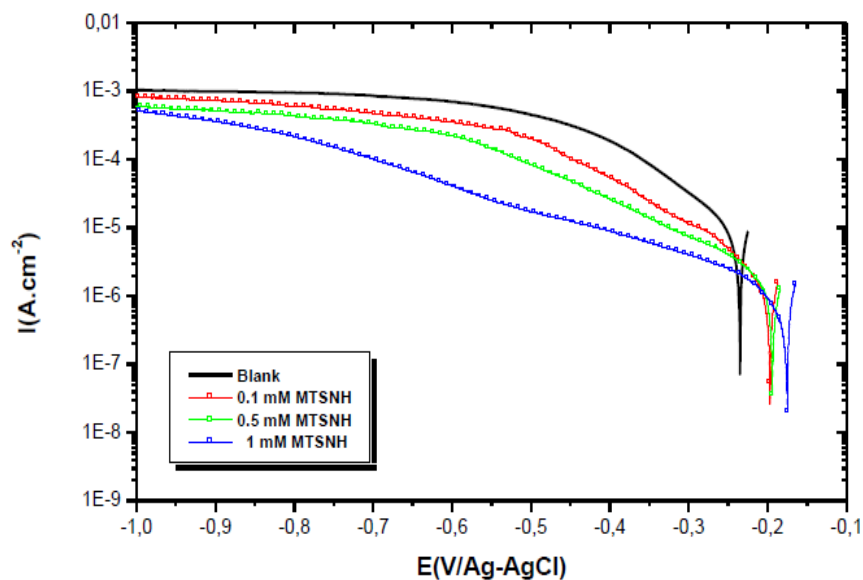


Figure 2: Cathodic polarization curves of brass in aerated 3% NaCl without and with various concentration of MTSNH at 25°C; $\Omega = 1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$

It is clear, from these curves, that both anodic metal dissolution and cathodic O_2 reduction reactions were inhibited when investigated MTSNH is added to 3% NaCl. This inhibition was more pronounced with increasing inhibitor concentration. For more cathodic potentials, we note the apparition of current limit corresponds to the reduction of dissolved oxygen observed for all values of MTSNH concentrations, but with a value of current density lower than that obtained without inhibitor. This can be explained by the formation of a protective film on the metal surface. Values of associated electrochemical parameters such as corrosion potential (IE_{corr}), cathodic tafel slop (b_c), corrosion current density value (I_{corr}), inhibition efficiencies ($IE\%$) and degrees of surface coverage (θ) for various concentrations of MTS are given in Table 1.

In presence of MTSNH, the anodic polarization curves change considerably. This change is accompanied by a significant decrease of the anodic current density which is more marked near E_{corr} , followed by an apparition of large passive domain. This later is clearly observed for 10^{-3}M of MTSNH.

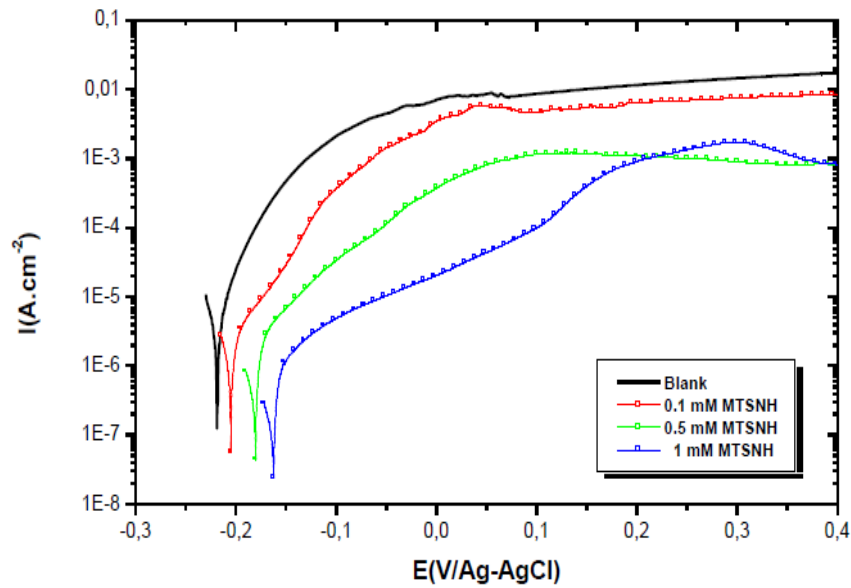


Figure 3: Anodic polarization curves of brass in aerated 3% NaCl without and with various concentration of MTSNH at 25°C; $\Omega = 1000\text{rpm}$; $|dE/dt| = 1\text{mv/s}$

Table 1: Corrosion inhibition parameters of Brass in aerated 3% NaCl solution without and with addition of MTSNH at various concentrations at 25°C.

[MTSNH]	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	IE%	θ
Blank	-235	10.68	-135	-	-
10^{-4}M	-202	1.16	-79	89	0.8914
$5 \cdot 10^{-4}\text{M}$	-196	1.09	-99	90	0.8980
10^{-3}M	-177	0.56	-89	95	0.9480

The inhibitors efficiency increase with increasing inhibitor concentrations. The maximum inhibition efficiency was found to be 95% for 1mM of MTSNH. These effects can be explained by the fact that the product tested acts by adsorption on the metal surface and contributes to an establishment of an inhibiting film relatively compact.

The mechanism of corrosion inhibition may be explained on the basis of adsorption behavior. The degrees of surface coverage ($\theta = \text{IE}\%/100$) for different inhibitor concentrations were evaluated by polarization data. The ratio C/θ versus C is plotted linearly, showing that the adsorption obeys to Langmuir isotherm

$$C/\theta = 1/K + C \quad (3)$$

where C , k and θ are the concentration of inhibitor, the adsorptive equilibrium constant and the surface coverage, respectively.

The values of linear regression between C/θ and C , and the parameters of adsorption are determined from Figure 4.

The obtained slope 1.045 indicates that inhibitor adsorption is an ideal one as mentioned by Langmuir hypothesis. The coefficient correlation r^2 is 0.999. The value of adsorption equilibrium constant is equal to 50000. The standard adsorption free energy ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ$) is obtained according to the following equation:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 \cdot K) \quad (4)$$

The calculated value of $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -36.25 \text{ kJ mol}^{-1}$. The largest negative value of $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, indicates that MTSNH are strongly adsorbed on the brass surface. Literature shows that values which are negative than -30 kJ mol^{-1} indicate chemisorption of MTSNH molecules [214].

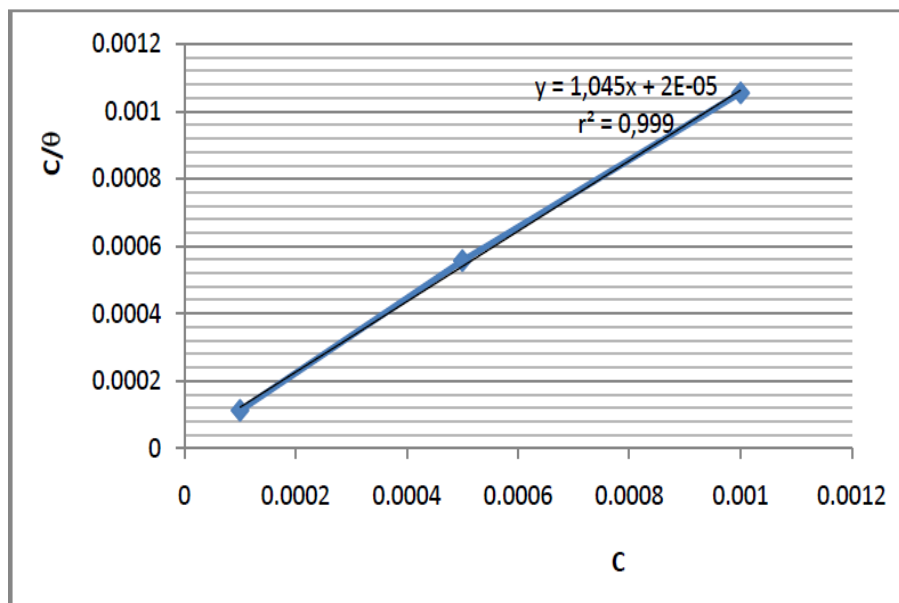


Figure 4: Langmuir isotherm adsorption model of MTSNH on the surface of Brass in 3% NaCl

3-2-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

3-2-1-Effect of the inhibitor concentrations:

The aim of this study is to obtain more information concerning the electrochemical process which carried at the 60Cu-Zn electrode in corrosive solution in presence of inhibitor.

The effect of inhibitor concentration on the impedance behavior of brass in 3% NaCl solution at 25°C is presented in Figure 5. The electrode was polarized at the free corrosion potential until a steady-state was attained.

The impedance spectra in the absence of MTSNH present one capacitive loop. In the context of a detailed study published elsewhere [94, 193]. This loop can be attributed to a charge transfer process. The value of associated resistance is about $1.41 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, the capacity is in the order of $112 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. In the presence of inhibitor, we note that the impedance spectra changes in shape and size, two capacitive loops are observed. The first located in the high frequencies can be associated with the inhibitor film. The capacity value decrease and reach $0.29 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 1mM of inhibitor. These values are low compared to that usually attributed to the double layer, which confirms the hypothesis of the presence of a relatively thick film of inhibitor.

The second in the base frequency was attributed to the charge transfer. The resistance value passe from $1.41 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the case of 3% NaCl to $64.57 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the presence of 10^{-3} M of MTSNH. The associate's capacity decrease from $112 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ to $49 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. These values attributed to the ability of the double layer.

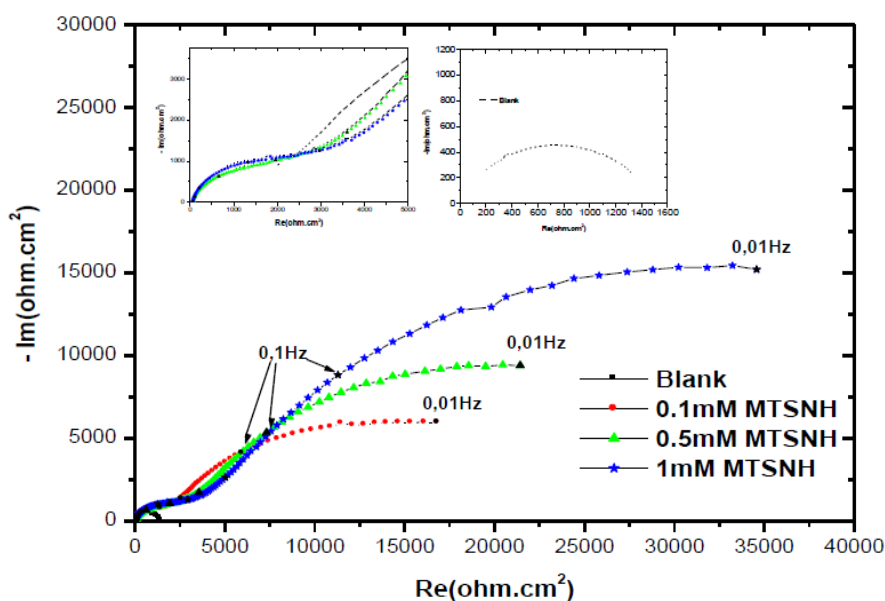


Figure 5: Nyquist plots of brass 60Cu-Zn in 3%NaCl without and with various concentration of inhibitor obtained at free corrosion potential for 1h of immersion times, $f=1000\text{rpm}$.

The impedance parameters such as charge transfer resistance (R_t), double layer capacitance (C_{dl}) and inhibition efficiency (% IE) were calculated and are listed in Table 2.

Table2: Impedance measurements and inhibition efficiency on brass 60Cu-Zn in 3%NaCl solution without and with various concentration of inhibitor.

MTSNH	$R_f(k\Omega.cm^2)$	$C_f(\mu F.cm^2)$	$R_t(k\Omega.cm^2)$	$C_{dl}(\mu F.cm^2)$	IE%
0mM	-	-	1.41	112	-
0.1mM	3.10	0.46	29.91	76.42	95
0.5mM	3.60	0.39	38.85	65.40	96
1mM	4.80	0.29	64.57	49.29	98

Its protective power is about 98% for the concentration of 10^{-3} M chosen as the best concentration. The inhibition efficiency obtained from impedance measurements are in good agreement with those obtained from potentiodynamic polarization studies.

Impedance data were interpreted using the equivalent electrical circuit of Figure 6, where C_f and R_f represent the inhibitor film properties. C_{dl} is the double layer capacitance, and R_t is the charge transfer resistance.

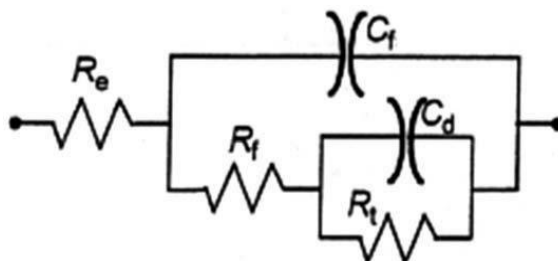


Figure 6: Electric equivalent circuit

R_e : Electrolyte resistance ($\Omega.cm^2$)

R_f : Film resistance due to the ionic conduction through inhibitor layer ($\Omega.cm^2$)

C_f : Film capacitance due to the electronic insulating property ($F.cm^{-2}$)

R_f : Charge transfer resistance ($\Omega.cm^2$)

C_{dl} : Double layer capacitance at the metal electrolyte interface ($F.cm^{-2}$)

3. 2. 2. Effect of immersion time.

The figure 7 shows electrochemical impedance diagrams obtained on the electrode Cu-40Zn in 3%NaCl in the presence of 10^{-3} M of MTSNH for different immersion times.

These diagrams show a capacitive behavior of the interface in the frequency range examined, with two loops indicating the existence of two time constants.

The first loop at high frequencies is connected to the capacitor C_f of the film in parallel with the resistor R_f of the film.

The impedance parameters obtained from these diagrams are given in Table 3.

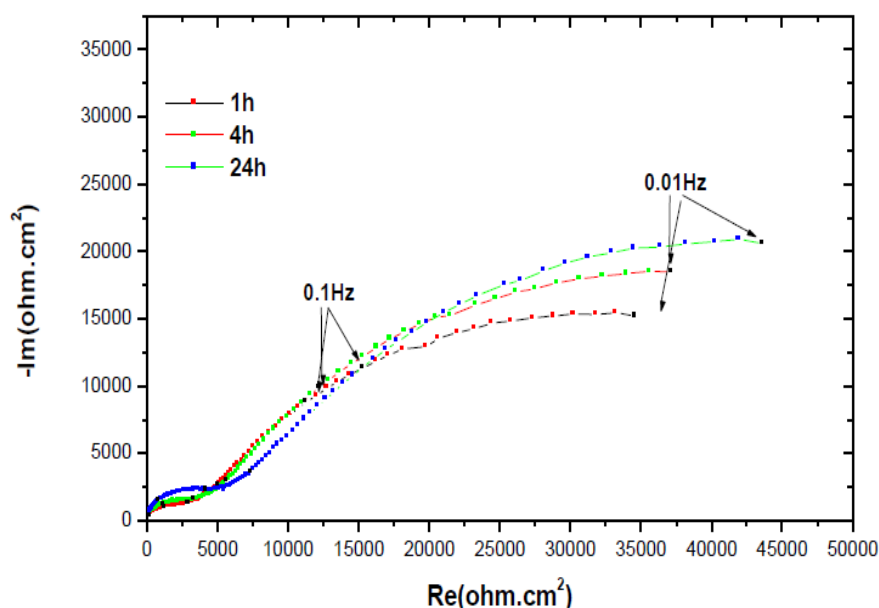


Figure 7: Influence of immersion time on the shape of the impedance diagrams interfaces 60Cu-Zn / 3%NaCl + 10^{-3} M MTSNH. $f = 1000$ rpm.

Table 3: Parameters determined from electrochemical impedance diagrams of the interface 60Cu-Zn/ 3%NaCl + 10^{-3} M MTSNH for different immersion time. $f = 1000$ rpm.

Time(h)	$R_f(k\Omega.cm^2)$	$C_f(\mu F.cm^{-2})$	$R_t(k\Omega.cm^2)$	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$
1	4.80	0.29	64.57	49.29
4	5.65	0.25	75.12	42.37
24	7.40	0.19	87.71	36.29

The evolution of the electrochemical impedance diagram for different immersion times show that after 1hour of immersion, C_f is about $0.29\mu F.cm^{-2}$ then decreases with time to reach a value of $0.19\mu F.cm^{-2}$ after 24hour of immersion. In parallel, R_f increases with the immersion time, she spends from $4.80k\Omega.cm^2$ to $7.40k\Omega.cm^2$

The decreased ability of the film over time is attributed to a thickening of the layer formed on the metallic surface. Then the increasing the film strength with time indicates that the protective properties of the film formed on the surface of alloy is reinforced for immersion time. The second loop is connected to the double layer capacitance C_{dl} in parallel with the charge transfer resistance R_t .

4. Scanning electron microscopy

Figures (8a and 8b) show the surface of the alloy studied in the absence and presence of the inhibitor after 24 hours immersion in 3% NaCl.

At the absence of inhibitor (Fig8a), the surface of the electrode is covered by a layer of heterogeneous product with the presence of corrosion pitting. The literature presents some studies involving the corrosion prevention of Cu-40Zn show that this alloy undergoes a selective dissolution of zinc for the long immersion time. And that leads to the formation of $CuCl_2^-$ complex [215].

In the presence of $10^{-3}M$ MTSNH, the micrograph shows the absence of corrosion, so the brass surface was protected. It can be explicated by the presence of the inhibitor film on the electrode surface.

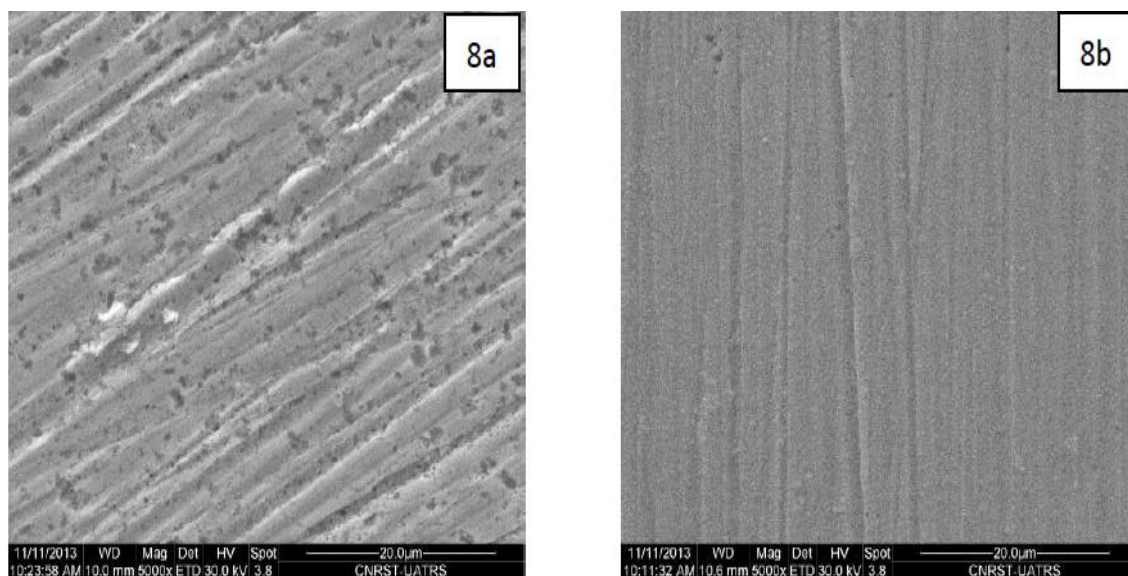


Figure 8: SEM observation after 24h corrosion test at the open circuit, in absence (8a) and presence (8b) of $10^{-3}M$ (MTSNH).

Conclusion

From the results of this study, it was concluded that:

1. The electrochemical methods used reveal that 4-amino 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione is proved to be an excellent inhibitor for 60Cu-Zn.
2. Polarization curves showed that the inhibiting effect of this compound results in a clear decrease of the cathodic and anodic current density value the vicinity of corrosion potential indicate that MTSNH act as mixed-type inhibitor
3. Inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration to reach the maximum value of 98% at the $10^{-3}M$ in the MTSNH.
4. Inhibition efficiency values obtained from potentiodynamic polarization curves and EIS measurements were in good agreement.
5. Surface examination studies by SEM confirm the presence of protective MTSNH film on the brass surface. For all of these raisons, we can conclude that the MTSNH is an excellent candidate for use as inhibitor of corrosion for the 60Cu-Zn.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ces travaux de recherche était d'évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion de quelques composés organiques synthétisés sur deux types de laiton d'une part, d'autre part, d'étudier le pouvoir inhibiteur de 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI) sur la corrosion de l'alliage Cu-30Ni, dans une solution de 3%NaCl non polluée et polluée par les ions sulfures.

Le premier objectif de ce travail a été connaître le mécanisme d'action de la solution 3%NaCl non polluée et polluée par les ions sulfure sans et avec 2-Mercaptobenzimidazole sur la corrosion de l'alliage Cu-30Ni.

Le deuxième but est consacré sur l'étude du pouvoir inhibiteur de trois inhibiteurs synthétisés, à savoir le N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀) pour l'alliage Cu-38Zn2Pb dans la solution 3%NaCl non polluée et polluée par les ions sulfure, le 3-méthyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) et 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) pour l'alliage Cu-39ZnAlSi.

Pour ce faire, la mesure de perte de poids, des mesures électrochimiques stationnaire et transitoire avec une électrode à disque tournant et des analyses de surface ont été étudiés.

La corrosion de l'alliage Cu-30Ni a été étudiée en milieu NaCl 3% non polluée et polluée par les ions sulfure. L'ensemble des résultats obtenus montre que les ions sulfure entraînent une accélération des processus électrochimiques aboutissant à une diminution de la résistance à la corrosion de l'alliage.

A partir des courbes de polarisation, nous avons constaté que la présence des ions sulfure augmente la vitesse de corrosion, indiquant une attaque favorable de l'alliage. En effet, ces ions inhibent complètement la formation de couche d'oxydes qui est de nature protectrice et la surface de l'électrode se trouve totalement exposée au milieu agressif. Les courbes cathodiques se déplacent vers des valeurs plus négatives. La densité du courant cathodique est plus importante en présence de ces ions.

Dans le domaine anodique, et, en présence des ions sulfures, les densités de courant anodique ont été augmentées par l'addition de 2 ppm de S^{2-} . Ceci confirme l'effet accélérant des ions sulfure sur la réaction anodique. Notons qu'à la fin des tracées des courbes, la surface de l'alliage se recouvre d'une couche continue grise, en l'absence des sulfures. En revanche, en présence des ions sulfure, la couche est noire, poreuse et non adhérente.

Sur les diagrammes d'impédance, l'effet des ions sulfure s'est traduit par une diminution de la taille de l'impédance globale. Ce paramètre directement lié à la vitesse de corrosion, indique une attaque favorable de l'alliage.

La présence de 2-MBI inhibe à la fois la réaction cathodique et anodique. Son action dans le domaine cathodique se traduit par une diminution de la pente en modifiant la cinétique de réduction de l'oxygène. Dans le domaine anodique, l'action du 2-MBI se manifeste par une diminution considérable du courant anodique dans un large domaine du potentiel. L'état passif de l'alliage apparaît alors très nettement. Il a été montré aussi que ce composé agit par formation d'un film compact qui modifie à la fois les comportements anodique et cathodique.

Les mesures d'impédance électrochimique ont montré une augmentation de la résistance globale avec le temps et la concentration en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice estimée avec les deux méthodes stationnaire et transitoire est en bon accord.

L'addition de 2-MBI dans le milieu corrosif semble avoir plus d'effet en présence des ions sulfure. En effet ces ions forment un complexe avec le cuivre de nature poreux ce qui rend facile l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'alliage.

La micrographie MEB de la surface du Cu-30Ni nous a bien montré la présence d'inhibiteur à la surface. La présence d'atome de carbone et d'azote et de soufre qui caractérise la présence des molécules organiques à la surface du matériau pouvant plaider en faveur de la formation de film et /ou complexe inhibiteur - Cuivre.

Les résultats des molécules synthétisés testés sur la corrosion des laitons ont montré que ces molécules agissent d'une manière efficace.

L'ajout de TN₁₀ dans la solution de 3%NaCl polluée et non polluée par les ions sulfures, entraîne une diminution des densités de courant de corrosion pour les courbes cathodique et anodique.

L'étude de l'effet inhibiteur du N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀) sur la corrosion du Cu-39Zn2Pb dans NaCl 3 % en présence des ions sulfures ont montré que cette molécule inhibe à la fois la réaction anodique et cathodique. Son action dans le domaine cathodique se traduit par une diminution de la pente en modifiant la cinétique de réduction de l'oxygène. Dans le domaine anodique, l'action du TN₁₀ se manifeste par une diminution considérable du courant anodique dans un large domaine du potentiel. L'état passif du cuivre apparaît alors très nettement. Le potentiel de piqûre (le potentiel plus positif de l'état passif) augmente avec la concentration en TN₁₀. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 96,9 % pour une concentration de 0,5mM.

En présence du TN₁₀, les spectres d'impédance électrochimique présente aux moins deux constantes du temps. L'augmentation de la résistance du film R_f avec la concentration en inhibiteur et le temps d'immersion suggère que le film formé se renforce à la fois avec la concentration et avec le temps d'immersion. Cela montre qu'une dissolution initiale du cuivre est nécessaire pour la formation de film de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 99,8% pour une concentration de 0,5mM.

La micrographie au MEB de la surface après 24 heures d'immersion au potentiel libre dans NaCl 3% polluée par les ions sulfure, en absence et en présence de 0,5mM de TN₁₀. En son absence, les produits de corrosion spongieux recouvrent toute la surface de l'électrode. En revanche, en sa présence, la surface reste peu attaquée comme en témoignent les stries de polissage avec quelques précipités. Ces précipités ont été identifiés comme des cristaux de NaCl, leur présence est due probablement à une insuffisance de rinçage. Un rinçage vigoureux de la surface aurait pu faire disparaître les produits de corrosion.

L'addition du 3-méthyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) et du 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) pour l'alliage Cu-39ZnAlSi dans la solution de NaCl 3%, entraîne une réduction remarquable des courants de corrosion cathodique et anodique.

Les courbes de polarisation indiquent que le MTS et le MTSNH agissent comme des inhibiteurs de type mixte.

L'efficacité inhibitrice pour les deux inhibiteurs augmente avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs pour atteindre la valeur maximale de 94,3% et 95% en présence de 1mM de MTS et de MTSNH respectivement.

Les mesures d'impédance électrochimique montrent que, les résistances du film R_f , et, pour les deux inhibiteurs augmentent légèrement avec la concentration, d'autre part, les capacités associées, diminuent pour atteindre 0,21 et 0,29 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en présence de 1mM de MTS et de MTSNH respectivement. Ces valeurs sont faibles comparées à celles habituellement attribuées à la double couche, ce qui confirme l'hypothèse de la présence d'un film d'inhibiteur relativement épais.

La valeur des résistances de transfert de charge R_{ct} passe de 1,41 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ sans inhibiteur vers 24,92 et 64,57 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ en présence de 1mM de MTS et de MTSNH respectivement. Les capacités associées diminuent de 112 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ sans inhibiteur vers 63,84 et 49 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en présence de 1mM de MTS et de MTSNH respectivement. Ces valeurs attribuées à la capacité de la double couche.

L'augmentation de la durée d'immersion est traduite par l'augmentation de la taille de la résistance globale pour les deux inhibiteurs. L'effet de ces deux inhibiteurs se

renforce avec le temps, en effet, qu'une dissolution initiale du cuivre est nécessaire pour la formation de film de l'inhibiteur.

La suite de ce travail peut être envisagée selon :

- Approfondir le mécanisme de formation du film d'inhibiteur par l'utilisation des méthodes spectroscopiques.
- Examiner la méthode d'application la mieux adaptée au cas des circuits de refroidissement.
- Mettre au point de nouvelles molécules à la fois non toxiques et efficaces.
- Examiner l'effet de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur en vue d'établir les isothermes d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. H.W. Pickering. Corrosion science. 23 (1983) 1107.
- [2]. H. Kaiser, in F. Mansfield (Ed). Alloy Dissolution in Corrosion Mechanisms (Marcel Dekker, New York) (1987) 85.
- [3]. C. van Orden, in R. Baboian (Ed). Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. ASTM 28-020095-27. ASTM, Philadelphia, PA, (1995).
- [4]. J. Suguara, H. Ebike. Corrosion Science. 7 (1967) 513.
- [5]. G. M. Sparks, J. C. Scully. Corrosion Science. 14 (1974) 619.
- [6]. H. W. Pickering, C. Wagner. Journal of electrochemical Society. 114 (1967) 698.
- [7]. H. W. Pickering, Journal of electrochemical Society. 116 (1971) 1492.
- [8]. R. K. Dinnappa, S. M. Mayanna. Corrosion Science. 27 (1987) P349.
- [9]. M. Paul, H. Weiland, B. Beyer Freigerg: Forschung. B., 189 (1976) 131.
- [10]. F. M. Al-Khrafi, B. G. Ateya, R. M. Abd Ellah, Journal of Applied. Electrochemistry. 34 (2004) 47.
- [11]. M. I. Abbas, British Corrosion Journal. 26 (1991) 273.
- [12]. J. E. Finnegan, R. B. Hummel, E. D. Verink, Corrosion (1981) 256.
- [13]. T. K. G. Namboodhiri, R. S. Chaudhary, B. Prakash, M. K. Agrawal. Corrosion Science. 22 (1982) 1037.
- [14]. R. S. Shah, M. M. Trivedi, Labdev, Part A, Eng., 12A (3) (1974) 132.
- [15]. H. W. Pickering, C. Wagner, Journal of electrochemical Society. 114 (1967) 698.
- [16]. A. J. Forty, G. Rowlands, Phil. Mag. A., 51 (1995) 95.
- [17]. J. Laurent, D. Landoit, Materials Science Forum., 44 (1989) 213.
- [18]. C. T. Brustein, P. I. Mars Hal, Corrosion Science. 24 (1984) 449.
- [19]. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing, Corrosion. 34 (1978) 289
- [20]. B. C. Syrett, D. D. Macdonald, Corrosion. 35 (1979) 505.
- [21]. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing, Corrosion. 35 (1979) 367.
- [22]. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing, Annual Report to Office of Naval Research, (1978).
- [23]. S. R. Desanchez, D. J. Schiffrin, Corrosion Science. 22 (1982) 585.
- [24]. B. C. Syrett, corrosion, 32 (1976) 242.
- [25]. S. Henrikson, L. Knuttson, British Corrosion Journal. 10 (1975) 128.
- [26]. L. E. Eiselstein, B. C. Syrett, R. D. Caligiuri, Corrosion Science. 23 (1983) 223.
- [27]. F. P. Ijsseling, Corrosion Science. 36 (1980) 73.
- [28]. A. Laachach, M. Aouial, A. Srhiri. A. Ben Bachir. Journal of Chemical Physics, 89 (10) (1992) 2011.
- [29]. M. R. Reda, J. N. Al-Hajji, Corrosion Science. 34 (1993) 163.
- [30]. M.R. Reda, J. N. Al-Hajji, Journal of Electrochemical Society. 141 (6) (1994) 1432
- [31]. H.H. Ulig and R. W. Revie, Corrosion and Corrosion control, 3rd ed., p. 82, John Wiley and Sons, Inc. New York (1991)
- [32]. M. R. Reda and J. N. Al-Hajji, British Corrosion Journal. 30 (1) (1995) 56
- [33]. R. S. Gonçalves, D. S. Azambuja, A. M. S. Lucho. Corrosion Science. 44 (2002)
- [34]. R. D. K. Misra, G. T. Burstein. Corrosion Science. 24 (1984) 305
- [35]. R. E. Hummel, R. J. Smith. Corrosion Science 28 (1988) 279
- [36]. F. K. Crundwell. Electrochimica Acta 36 (1991) 2135
- [37]. P. Druska, H. H. Strehblow. Corrosion Science. 38 (1996) 1369
- [38]. R. F. North, M. J. Pryor. Corrosion Science. 10 (1970) 297.
- [39]. R. G. Blundy, M. J. Pryor. Corrosion Science. 12 (1972) 65.

- [40]. H. Yamada, T. Nakamura. J. Japan Food Men's Society. 36 (1964) 470.
- [41]. J. M. Popplewell, R. J. Hart, J. A. Ford. Corrosion Science. 13 (1973) 295.
- [42]. C. Kato, J. E. Costle, B. C. Ateya, H. W. Pickering. Journal of Electrochemical Society. 127 (1980) 1897.
- [43]. J. M. Popplewell. Corrosion Nace. 21 (1978).
- [44]. K. D. Efird. Corrosion. 31 (1975) 77.
- [45]. K. D. Efird. Corrosion. 33 (1977) 347.
- [46]. J. F. Bates. J. M. Popplewell, Corrosion. 31 (1975) 269.
- [47]. B. C. Syrett. corrosion Science. 21 (1981) 187.
- [48]. B. C. Syrett. D. D. Macdonald, S. S. Wing, Corrosion. 35 (1979)
- [49]. N. Mukhopadhyay, S. Baskaran. Corrosion. 42 (1986) 113.
- [50]. G. Charlot, les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions ; Paris, Masson, (1983)
- [51]. C.F. Base, R.E. Mesmer. The hydrolysis of cations. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1986) 267
- [52]. A.L. Bacarella, J. C. Jr. Griess. Journal of Electrochemical Society. 120 (4) (1973) 459.
- [53]. M. Bourbaix Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Ed. Gauthier Villars. Paris, (1963) 644
- [54]. K. Sieradzki, R. C. Newman. Stress corrosion cracking. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 48 (1987) 1101
- [55]. E. Matsson. Stress corrosion in brass considered against the background of potential /pH diagrams. Electrochimica acta. 3 (1961) 279
- [56]. F. P. Ford. Dissolution model corrosion sous contrainte. Phénoménologie et mécanismes, D. Desjardin et R. Oltra, éditions de physique, Bombannes (France) septembre(1990)
- [57]. MANSFELD F., KENDIG M.W., LORENZ W.J. Corrosion inhibition in neutral, aerated media. Journal of Electrochemical Society, 132 (2) (1985)290.
- [58]. Assouli B. Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [59]. British patent 652, 339, (1947)
- [60]. I. Dugdale et J.B. Cotton, Corrosion Science, 3 (1963) 69
- [61]. A. Arumachy et A.Eujishima, Jpornal of Electroanalytical Chemistry , 26(1989) 397
- [62]. C. Fiaud, Proceeding of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors (8SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N .S., Sez. V, Supp.n°10 (1995) 929
- [63]. G.P. Fox, G. Lewis et P.J. Boden, Corrosion Science,19 (1979) 457
- [64]. G.W. Poling, Corrosion Science, 10 (1970) 359
- [65]. E.M.M. sutter, C. Fiaud, D. Lincot, Electrochimica Acta, 38 (1993) 1471
- [66]. R.F. Roberts, Journal of Electron. Spectroscopy and Related Phenomena 4 (4) (1974) 273
- [67]. P.G. Fox, P.A. Bradley, Corrosion 20, (1980) 643
- [68]. T. Hashemi et G.A. Hogarth, Electrochimica Acta, 33 (1985) 1123.
- [69]. F. Mansfeld, T. Smith et E.P. Parry, Corrosion, 27 (1971) 289.
- [70]. T. Notoya, G. W. Poling, Boshuki Gijutsu, 30 (1981) 381.
- [71]. G. W. Poling, INCRA, Projet N° 185 Final Report, International Copper Research Association (1979)
- [72]. O. Hollander et R.C. May, Corrosion, 41 (1985) 39

- [73]. F. Chaouket, thèse 3ème cycle, Université Mohamed V, Faculté des Sciences de Rabat (1995)
- [74]. Z. Ait Chikh, thèse Nationale, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra, Maroc (2000)
- [75]. A. Laachach, thèse d'Etat, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra, (2001)
- [76]. A Nagiub, F Mansfeld. *Corrosion Science*, (43) (11) (2001) 2147.
- [77]. A. Laachach, A. Srhiri, C. Fiaud & A. Benbachir. [British Corrosion Journal](#). 36 (2) (2001)
- [78]. K. Es-salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2771.
- [79]. R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran. *Applied Surface Science*, 236 (1–4) (2004) 241.
- [80]. Allam, N.K., Ashour, E.A., Hegazy, H.S., El-Anadouli, B.E., Ateya, B.G. *Corrosion Science* 47 (9) (2005) 2280.
- [81]. Badawy, W.A., Ismail, K.M., Fathi, A.M. *Journal of Applied Electrochemistry*. 35 (2005) 879.
- [82]. K. Es-salah, F. Said, M. Benmessaoud, N. Hajjaji, M. Aouial, H. Takenouti, A. Srhiri. *Physical and Chemical News* 23 (2005) 108.
- [83]. S. Mamaş, T. Kıyak, M. Kabasakaloğlu, A. Koç. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials Chemistry and Physics*, 93 (1) (2005) 41.
- [84]. R. Ravichandran, N. Rajendran. *Applied Surface Science*, 239 (2) (2005) 182.
- [85]. A. Asan, M. Kabasakaloğlu, M. Işıklan, Z. Kılıç. *Corrosion Science*, 47 (6) (2005) 1534.
- [86]. W. A. Badawy, K. M. Ismail, and A. M. Fathi. *Electrochimica Acta*, 51 (20) (2006) 4182.
- [87]. M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, R. Salghi, S. Kertit. *Applied Surface Science* 252 (2006) 2389.
- [88]. Satendra Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, M. Suresh Kumar and A. Manimaran. *International Journal of Electrochemical Science*, 1 (2006) 456.
- [89]. M. Benmessaoud, K. Es-salah, N. Hajjaji, H. Takenouti, A. Srhiri, and M. Ebentouhami. *Corrosion Science*, 49 (10) (2007) 3880.
- [90]. Guo Gao, Cheng Hao Liang. *Corrosion Science*, 49 (9) (2007) 3479.
- [91]. Guo Gao, Chenghao Liang. *Corrosion Science* 52 (13) (2007) 4554.
- [92]. Tadeja Kosec, Ingrid Milošev, Boris Pihlar. *Applied Surface Science*, 253 (22) (2007) 8863.
- [93]. M. Bazzaoui, J.I. Martins, E.A. Bazzaoui, L. Martins, E. Machnikova. *Electrochimica Acta*, 52 (11) (2007) 3568.
- [94]. Z. Mountassir, A. Srhiri. *Corrosion Science*, 49 (3) (2007) 1350.
- [95]. Nageh K. Allam, Hussein S. Hegazy and Elsayed A. Ashou2. *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 549.
- [96]. S. A. M. Refaey, A. M. Abd El Malak, H. T. M. Abdel-Fatah2 and F. Taha. *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 563.
- [97]. Maciel, J.M., Jaimes, R.F.V.V., Corio, P., Rubimc, J.C., Volpe, P.L., Neto, A.A., Agostinho, S.M.L. *Corrosion Science* 50 (3) (2008) 879.
- [98]. N. K. Allam and E. A. Ashour. *Applied Surface Science*, 254 (16) (2008) 5007.
- [99]. Karpagavalli Ramji, Darran R. Cairns, S. Rajeswari. *Applied Surface Science*, Volume 254 (15) (2008) 4483.

- [100]. Qun-Jie Xu and Guo-Ding Zhou. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 53 (4) (2006) 207.
- [101]. Husnu Gerengi, Kazimierz Darowicki, Gozen Bereket, Pawel Slepski. *Corrosion Science* 51 (11) (2009) 2573.
- [102]. M. Abdallah, M. Al- Agez and A.S. Fouda. *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 336.
- [103]. M.M. Antonijevic, S.M. Milic, M.B. Radovanovic, M.B. Petrovic and A.T. Stamenkovic. *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 1719.
- [104]. Güray Kılınççeker, Mehmet Erbil. *Materials Chemistry and Physics* 119 (1–2) (2010) 30.
- [105]. Driss Chebabe ,Ahmed Dermaj, Zine El Abidine Ait Chikh, Hamid Ramli, Mostafa Doubi, Najat Hajjaji and Abdellah Srhiri. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry* 3 (3) (2011) 279.
- [106]. Hongqiang Fan, Shuying Li, Zongchang Zhao, Hua Wang, Zhicong Shi, Lin Zhang . *Corrosion Science* 53 (12) (2011) 4273.
- [107]. L. Yohai, M. Vázquez, M.B. Valcarce. *Corrosion Science* 53 (3) (2011) 1130.
- [108]. L. Yohai, W.H. Schreiner, M. Vázquez, M.B. Valcarce. *Applied Surface Science*, 257 (23) (2011) 10089.
- [109]. Mohammed Benmessaoud, Karima Es-salah, Ahmed Kabouri, Najjat Hajjaji, Hisai Takenouti, Abdelah Srhiri. *Materials Sciences and Applications*, 2 (2011) 276.
- [110]. X. Joseph Raj and N. Rajendran. *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 348.
- [111]. C. A. Loto, R.T. Loto and A.P.I. Popoola. *International Journal of Electrochemical Science* , 6 (2011) 4900.
- [112]. Appa Rao, B.V., Chaitanya Kumar, K. *ISRN Corrosion* (2012) 1.
- [113]. X.S. Du, Y.J. Su, J.X. Li, L.J. Qiao, W.Y. Chu. *Corrosion Science*, 60 (2012)69.
- [114]. Milan B. Radovanović, Ana T. Simonović, Marija B. Petrović, Snežana M. Milić, Milan M. Antonijević. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 11796.
- [115]. B.V. Appa Rao, K. Chaitanya Kumar. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, Available online 9 August 2013
- [116]. B.A.Abd-El-Nabey, A.M.Abdel-Gaber, E.Khamis, Aly.I.A.Morgaan and N.M.Ali. *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 11301.
- [117]. Tambi Ramde, Stefano Rossi, Caterina Zanella. *Applied Surface Science*, Volume 307 (2014) 209.
- [118]. A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti. *Corrosion Science*, 80 (2014) 442.
- [119]. A.S. Fouda, K. Shalabi, A.A. Idress. *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 5126.
- [120]. M. Ebrahimzadeh, M. Gholami, M. Momeni, A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi. *Applied Surface Science*, 332 (30) (2015) 384.
- [121]. Hülya Keleş, Süleyman Akça. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, Available online 25 February 2015
- [122]. Hamida Essom. *Journal of Materials and Environmental Science*. 6 (7) (2015) 1850.
- [123]. L. Babouri, K. Belmokre, A. Abdelouas, J.-F. Bardeau, Y. El Mendili. *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 7818.
- [124]. Tambi Ramdé, Stefano Rossi, Lucien Bonou. *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (2016) 6819.

- [125]. Tayeb Chieb, Kamel Belmokre, Mohammed Benmessaoud, Sidi El Hassane Drissi, Najat Hajjaji, Abdellah Srhiri. *Materials Sciences and Applications*, 2(2011) 1260.
- [126]. Richardson, S. D. *Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues*, *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 4373.
- [127]. B.S. Sheshadri, M.F. Ahmed, K.K. Taha. *Bulletin of Electrochemistry*. 19 (10) (2003) 449
- [128]. Loto, C. A. and Loto, R. T. *Inhibition effect of garlic extracts on the corrosion of alpha brass in nitric acid*. *Der Pharma Chemica*, 8 (2) (2016) 162.
- [129]. Cleophas A. Loto, Roland T. Loto, Ohwofasa Oshogbunu. Cleophas & al. *Moroccan Journal of Chemistry*. 4 (3) (2016) 711.
- [130]. A.S. Fouda, K. Shalabi and A.A. Idress. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8 (3-4) (2015) 17
- [131]. Ali Hubi Haleem. *Journal of Kerbala University Scientific*. , 7 (1) (2009).
- [132]. R. Selva Kumar, V. Chandrasekaran. *Metallurgical and Materials Transactions B*. April 2016, 47 (2)891.
- [133]. J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. *Métallurgie générale*, Masson, (1969) 329.
- [134]. N. Lebozec, Thèse Docteur de l'université de Bretagne Occidentale (2000).
- [135]. S. Payan, Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux (2001).
- [136]. L. ANTROPOU, *Electrochimie théorie*, Edition Moscou, (1979).
- [137]. Elena Luminita Din-STIRBU, Thèse de doctorat, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Univ.PITESTI –Roumanie (2005).
- [138]. Mohamed Aouial, Antoine Bernardi, Philippe Viallefont, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Volume 14, Issue 3, pages 397–400, May 1977
- [139]. K.Rhattas, M.Benmessaoud, N.Hajjaji, A.Srhiri. 41 *Jornadas Anuales del CED Barcelona*, 06 y 07 de Abril de 2011
- [140]. D.Chebabe, A.Dermaj, Z.Ait Chikh, N.Hajjaji, I.Rico-Lattes, A.Lattes, *Synthetic Communications*, vol.34, N° 22, pp. 4189-4198, 2004.
- [141]. I. Sekine, M. Sanbongi, H. Hagiuda, T. Oshibe, M. Yuasa, T. Imahama, Y. Shibata, T. Wake, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3167.
- [142]. W.B.Rossita, F.J.Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, vol.2, New-York : John Wiley & sonc, Inc, 1986, 904. p.ISBN : 0-471-08027-6 (vol.2).
- [143]. C. Gabrielli ; Thèse de doctorat d'état, « régularisation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimiques du fer ». Paris 1973 n° O. 8060.
- [144]. M. Keddam ; Thèse de doctorat d'état, « contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance Faradique ». Paris 1968 n° A. O. 2192.
- [145]. M. Damej, D. Chebabe, M. Benmessaoud, A. Dermaj, H. Erramli, N. Hajjaji and A. Srhiri. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 2015 VOL 50 N° 2
- [146]. K. Rahmouni, N. Hajjaji, M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti. *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 27, 10 October 2007, Pages 7519-7528
- [147]. R. W. Cahn, P. Hassen, and E. J. Kramer, *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Structure and Properties of Non-Ferrous Alloys*, vol. 8, VCH, New York, NY, USA, (1996).
- [148]. *Standards Handbook for Wrought and Cast Copper and Copper Alloy Products*; Copper Development Association Inc., New York, (2003)

- [149]. Copper and Copper Alloys Compositions, Application and Properties; Publication 120, Copper Development Association: UK, (2004).
- [150]. John Wiley & Sons., Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, ISBN 0-471-15777-5, (2000), , Inc. p.729.
- [151]. Sherif M., Erasmus M., and Comins D., J. Colloid, Interface Sci, 311 (2007) 144.
- [152]. Sherif M., Park S., J. Electrochim Acta, 51 (2006) 4665.
- [153]. M.A. Elmorsi, M.Y. el sheikh, A.M. Bastweesy, M.M. Ghoneim, B. of Electrochem., 7, 158 (1991).
- [154]. M. Osman, Mater. Chem. Phys., 71, 12 (2001)
- [155]. M. A. Qureishi, i. H. Farooqi, P.A Saini, Br. Corros. J., 35 , 78 (2000).
- [156]. H.C. Shih, R.J. Tzou, J. Electrochem, Soc., 138 , 958 (1991).
- [157]. G. Quartarone G. Moretti.T. Bellami, Corrosion. 54, 606 (1998).
- [158]. X.Zhu, T. Lei, Corros. Sci., 44, 67, (2002)
- [159]. C.D.S. Tuck, C.A. Powell, J. Nuttall, *Shreir's Corrosion*, 1937 (2010)
- [160]. S. Ferina, M. Loncaret M. Metikos-Hocovic, Proceeding of 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1, 1065 (1993)
- [161]. Venkata Appa Rao Boyapati and Chaitanya Kumar Kanukula. Corrosion Inhibition of Cu-Ni (90/10) Alloy in Seawater and Sulphide-Polluted Seawater Environments by 1,2,3-Benzotriazole. Hindawi Publishing Corporation ISRN Corrosion Volume 2013, Article ID 703929, 22 pages
- [162]. *Protection of Seawater System Pipework and Heat Exchanger Tubes in HM Surface Ships and Submarines in Sea Water Systems*, Standard 02-781 Issue 2, May, 2009, UK Ministry of Defence, Not available online but inquiries can be sent to the DStan Helpdesk at
- [163]. R. Francis, Brit. Corrosion J., 20 (1985) 167.
- [164]. D. A. Jones, "Principles and Prevention of corrosion", Chap.11, Maxwell Macmillan
- [165]. X. Joseph Raj and N. Rajendran. Corrosion Inhibition Effect of Substituted Thiadiazoles on Brass. Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 348 - 366
- [166]. M. Damej, H. Benassaoui, D. Chebabe, M. Benmessaoud, H. Erramli. A. Dermaj, N. Hajjaji and A. Srhiri. Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution. J. Mater. Environ. Sci. 7 (3) (2016) 738-745
- [167]. M. Benmessaoud, M. Serghini Idrissi, N. Labjar, K. Rhattas, M. Damej, N. Hajjaji, A. Srhiri and S. El Hajjaji. Der Pharma Chemica, 8 (4) (2016) 122
- [168]. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering," 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1987).
- [169]. K. Rahmouni, M. Keddami, A. Srhiri, H. Takenout. Corros. Sci. 47 3249 (2005).
- [170]. Li, S.L., Ma, H.Y., Lei, S.B., Yu, R., Chen, S.H., and Liu, D.X., Corrosion, 1998, 54, 947-954.
- [171]. Milan M. Antonijević, Snežana M. Milić, Marija B. Petrović, Corros. Sci., 2009, 51, 1228-1237.
- [172]. F. M. Kharafi, B. G. Ateya and R. M. Abd Allah, J. Appl. Electrochem., 2004, 34, 47-53.
- [173]. M. Abdallah, M. Al- Agez and A.S. Fouda, Int. J. Electrochem. Sci., 2009, 4, 336-352.
- [174]. E. M. Sheriff and Su-Moon Park, Electrochim. Acta, 2006, 51, 6556-6562.
- [175]. Vera R., Bastidas F., Villarroel M., Oliva A., Molinari A., Ramirez D., Rio A. R., Corros. Sci. 2008, 50, 729-736.
- [176]. Alfantazi A. M., Ahmed T. M., Tromans D., Mater. Des. 2009, 30, 2425-2450.
- [177]. Ali Davoodi, Saleheh Honarbakhsh, Gholam Ali Farzi. Progress in Organic Coatings, 88 (2015) 106.

- [178]. L. Yohai, W. H. Schreiner, M. Vázquez, M. B. Valcarce, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015, 19, Issue 5, 1559-1568.
- [179]. X. Joseph Raj, N. Rajendran. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013, 49, Issue 6, 763-775.
- [180]. M.B. Radovanović, M.B. Petrović, A.T. Simonović, S. M. Milić, M.M. Antonijević. *Environmental Science and Pollution Research*. 20 (7) (2013) 4370.
- [181]. S. Tamilselvi, V. Raman and N. Rajendran, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, 33, 1175-1182.
- [182]. M. M. Antonijević, G. D. Bogdanović, M. B. Radovanović, M. B. Petrović and A.T. Stamenković, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2009, 4, 654-661.
- [183]. F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenee, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, 87, 18-23.
- [184]. M. Dupart, F. Dabosi, F. Moran and S. Rocher, *Corrosion Nace*, 1981, 37, 262-266.
- [185]. A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam and B. Tribollet, *Journal of the Electrochemical Society*, 1983, 130, No. 4, 753-761.
- [186]. M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti, B. Trachli, in: 15th International Corrosion Congress, Granada, September 2002, CD-Rom Proceedings, no. 700.
- [187]. M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 1957, 104, 56-63.
- [188]. G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, *Corros. Sci.* 2004, 46, 109-135.
- [189]. B. Trachli, M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti, *Corros. Sci.* 2002, 44, 997-1008.
- [190]. E. D. Elia, O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pèbère, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 961-967.
- [191]. G. Cordeiro, O.R. Mattos, O.E. Barcia, L. Beaunier, C. Deslouis, B. Tribollet, *J. Appl. Electrochem.* 1996, 26, 1083-1092.
- [192]. H. Takenouti, *Electrochemistry (Japan)*, 1999, 67, 1063-1072.
- [193]. M. Elbakri, R. Tourir, M. Ebn Tohami, A. Srhiri and M. Benmessaoud, *Corrosion science*, 2008, 50, 1538-1545.
- [194]. Aouial, H. Takenouti and A. Srhiri, *Physical and Chemical News*, 2005, 23, 108-118.
- [195]. F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. H. Tsai, and B. J. Little. *Corrosion science*, 1994, 36, 2063-2095.
- [196]. D. J. Schffrin, and S. R. Desanchez. *Corrosion*, 1985, 41, 31-38.
- [197]. S. Kertit, H. Es-Soufi, B. Hammouti and M. Benkaddour: *J. Chim. Phys.*, 1998, 25, 2070.
- [198]. Z. Ait Chikh, B. Assouli, A. Ben Bachir, N. Hajjaji, A. Frignani, F. Zucchi and A. Srhiri: *Proc. 9th Eur. Symp. on 'Corrosion inhibitor'*, Ferrara, Italy, September 2000, University of Ferrara Ferrara, Vol. 11, 687.
- [199]. M. Finsgar: *Corros. Sci.*, 2013, 72, 90-98.
- [200]. T. Kosec, I. Milos̃ev and B. Pihlar: *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 8863-8873.
- [201]. B. Assouli, A. Srhiri and H. Idrissi: *Corros. Sci.*, 2004, 60, (4), 399.
- [202]. H. C. Shih and R. J. Tzou: *Corros. Sci.*, 1993, 35, 479.
- [203]. A. Srhiri, B. Trachli, N. Hajjaji, M. Keddam, H. Takenouti, A. Frignani and F. Zucchi: *Proc. 9th Eur. Symp. on 'Corrosion inhibitor'*, Ferrara, Italy, September 2000, University of Ferrara Ferrara, Vol. 2, 627.
- [204]. B. Trachli: PhD thesis, University Paris IV, Paris, France, 2001.
- [205]. Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan and A.-K. Sieh: *Corrosion*, 1997, 53,
- [206]. Benassaoui H., Dermaj A., Chebabe D., Erramli H., Damej M., Hajjaji N., Srhiri A., *Organic Chemistry an Indian Journal*. 11(2015) 433.
- [207]. Otmacic H., Stupnisek-Lisac E., *Electrochem. Acta*. 48 (2003) 985.
- [208]. Chebabe D., Dermaj A., Erramli H., Hajjaji N., *Anti-Corros. Method. M.* 61 (2014) 281.

- [209]. Dermaj A., Chebabe D., Hajjaji N., Vivier V., *J. Reaserch. Rev. In-Electrochem.* 4 (2013) 147.
- [210]. Chebabe D., Dermaj A., Ait Chikh Z., Hajjaji N., Srhiri A., *Phys. Chem. News.* 19 (2004) 120.
- [211]. Chebabe D., Ait Chikh Z., Dermaj A., Rhattas K., Jazouli T., Hajjaji N., El mdari F., Srhiri A., *Corros. Sci.* 46 (2004) 2701.
- [212]. Dermaj A., Hajjaji N., Joiret S., Rahmouni K., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., *Electrochem. Acta.* 52 (2007) 4654.
- [213]. Aouial M., Thesis. Dr. Sc. (chem. org). Mohamed V. Univ. Rabat. Mar. (1976).
- [214]. Barouni K., Mihit M., Bazzi L., Salghi R., Al-Deyab S. S., Hammouti B., Albourine A., *Open. Corros. J.* 3 (2010) 58.
- [215]. Chebabe D., Dermaj A., Ait Chikh Z, Erramli H, Doubi M., Hajjaji N., Srhiri A. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 3 (2011) 279.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de des alliages Cu-30Ni et Cu-40Zn en milieu NaCl3% non pollué et pollué par les ions sulfure à température ambiante par des composés organiques : 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI), N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀), 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) et 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH). L'influence de la concentration et du temps d'immersion sur les processus de corrosion des deux alliages en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus à partir des mesures stationnaires, ont montré que la vitesse de dissolution dépend du milieu corrosif et de la concentration en inhibiteur. Dans l'autre côté, les mesures effectuées à partir des mesures transitoires, ont montrées que la résistance de polarisation globale dépend aussi du milieu et de la concentration en augmentant avec le temps d'immersion. Les efficacités inhibitrices de tous les inhibiteurs testés atteignent une valeur maximale qui dépasse 95%. Les analyses de surface effectuées par microscopie électronique à balayage montrent que la surface des alliages, et, en présence des inhibiteurs peuvent être formée d'une couche constituée d'un mélange d'oxyde de cuivre incorporant les composés testés et qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion.

Mots-clés : Corrosion, Inhibition, Cupronickel, Laiton, Polarisation, Impédance

Abstract

This work deals with the inhibition of Cu-30Ni and Cu-40Zn alloys in unpolluted NaCl3% medium and polluted by sulphide ions at room temperature by organic compounds: 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI), N-decyl-3-amino-1,2,4-triazole (TN₁₀), 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione (MTS) and 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole 5-thione (MTSNH). The influence of the concentration and the immersion time on the corrosion processes of the two alloys in the absence and in the presence of inhibitor was studied by electrochemical measurements: polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained from the stationary measurements showed that the dissolution rate depends on the corrosive medium and the inhibitor concentration. In the other side, the measurements made from the transient measurements, have shown that the overall polarization resistance also depends on the medium and the concentration increasing with the immersion time. The inhibitory efficiencies of all inhibitors tested reach a maximum value that exceeds 95%. The surface analysis performed by scanning electron microscopy shows that the surface of the alloys, and, in the presence of the inhibitors, can be formed of a layer consisting of a mixture of copper oxide incorporating the compounds tested and which leads to the reduction of the corrosion rate.

Keywords: Corrosion, Inhibition, Cupronickel, Brass, Polarization, Impedance