

THÈSE

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

Centre de Recherche : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)

Structure de Recherche : Energie, Matériaux et Développement Durable (EMDD)

Discipline : Chimie-Physique

Spécialité : Chimie des Matériaux et Environnement

Présentée et Soutenue le : 16 / 12 / 2023
par :

Kaoutar TASSAOUI

***Contribution à l'étude expérimentale et théorique de
l'inhibition de la corrosion des alliages cupro-nickel par des
composés triazoliques dans un milieu NaCl 3%***

Devant le JURY :

Souad EL HAJJAJI	PES, Faculté des sciences de Rabat, Université Mohammed V	Président
Najoua LABJAR	PH, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de Rabat, Université Mohammed V	Examineur/Rapporteur
Abdelaziz SABBAR	PES, Faculté des sciences de Rabat, Université Mohammed V	Examineur/Rapporteur
Hamid ERRAMLI	PH, Faculté des sciences de Kénitra, Université Ibn Tofail	Examineur/Rapporteur
Anas CHRAKA	PA, Faculté des sciences de Tétouan, Université Abdelmalek Essaadi	Invité
Mohamed DAMEJ	Dr, Faculté des sciences de Kénitra, Université Ibn Tofail	Invité
Mohammed BENMESSAOUD	PES, Ecole supérieure de technologie de Salé, Université Mohammed V	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 – 24

Dédicaces

Je dédie ce travail,

A ma très chère grande mère Mbarka

La plus aimante et extraordinaire des grands-mères, Ta présence inconditionnelle a été un pilier dans ma vie. Je prie pour ta santé et je te dédie ce travail, fruit de ton amour et de ton soutien constants. Tes prières m'ont guidé tout au long de mes études. Que Dieu te protège, te donne une longue vie, la santé et le bonheur. Je t'aime infiniment.

A ma très chère mère Nafissa

La plus douce et la plus merveilleuse de toutes les mamans, A une personne qui m'a tout donné sans compter. J'implore Dieu qu'il te procure santé et qu'il m'aide à te compenser tous les malheurs passés. Je te dédie ce travail qui grâce à toi a pu voir le jour. Tes prières ont été pour moi un grand soutien tout au long de mes études. Puisse Dieu tout puissant te protéger du mal, te procurer longue vie, la santé et le bonheur afin que je puisse te rendre un minimum de ce que je te dois. Je t'aime, maman.

A ma très chère sœur Imane

Ton soutien constant et ton amour inconditionnel tout au long de mon parcours ont été incroyablement précieux. Je te remercie du fond du cœur pour tout ce que tu as fait pour moi. Que Dieu te protège.

A ma meilleure amie Imane

Ta présence, ton soutien et ton amitié sincère sont des trésors que je chéris chaque jour. Merci d'être toi et d'être là pour moi. Que Dieu te protège.

A ma famille.

À mes amis.

À tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon de la vie.

A tous mes enseignants tout au long de mes études.

Merci à vous toutes et tous.

Kaoutar.

Remerciements

Je commence par exprimer ma gratitude envers ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a donné la force, le courage et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail. Après de nombreuses années d'efforts acharnés, cette thèse voit enfin le jour.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire **Energie, Matériaux et Développement Durable (EMDD)**. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers la structure d'accueil, EMDD, pour son expertise inestimable et son environnement propice à la recherche, qui ont grandement enrichi mon parcours académique.

Mes plus grands remerciements vont à **Mr. Mohammed BENMESSAOUD**, professeur d'enseignement supérieur à l'École Supérieure de Technologie de Salé, ainsi qu'à mon directeur de thèse. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien, votre expertise et vos conseils tout au long de mon parcours de recherche et de rédaction de ma thèse. Votre mentorat a été précieux, et ma réussite dans ce projet est en grande partie due à votre enseignements, à votre direction, et à vos qualités humaines exceptionnelles. Je me considère chanceuse d'avoir eu l'opportunité de travailler à vos côtés. Votre contribution à mon éducation et à mon développement professionnel ne sera jamais oubliée.

Je remercie **Mme. Souad EL HAJJAJI**, professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Rabat, et vice Doyen de la recherche, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider et d'examiner le jury de ma thèse.

Je remercie **Mme. Najoua LABJAR**, professeur habilité à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour sa présence dans le jury.

Je remercie **Mr. Abdelaziz SABBAR**, professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour sa présence dans le jury.

Je remercie **Mr. Hamid ERRAMLI**, professeur habilité à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et pour sa présence dans le jury.

Je remercie **Mr. Anas CHRAKA**, professeur assistant à la Faculté des Sciences de Tétouan, pour ses précieuses aides, tous ses encouragements et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse. En tant qu'invité.

Un grand merci à **Mr. Mohamed DAMEJ**, docteur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour son soutien inestimable, sa contribution exceptionnelle, sa disponibilité et son expertise. Ses précieuses discussions ont grandement enrichi ce travail, et je le remercie également d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse en tant qu'invité.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à **Mr. Abdu MOLHI**, docteur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son aide précieuse et tous ses encouragements.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues du laboratoire de l'Énergie, Matériaux et du Développement Durable (EMDD) à l'École Supérieure de Technologie de Salé. Leur contribution au bon fonctionnement du laboratoire où j'ai évolué est inestimable. Je suis profondément reconnaissante pour leur présence et pour les moments de joie et de soutien partagés.

Je remercie toutes les personnes ayant aidé de près ou de loin à la réalisation ce travail.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier en profondeur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, en mettant l'accent sur les dérivés de triazoles tels que 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (**ATT**), 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTSNH**), et 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTS**), dans la protection des alliages cupro-nickel dans un milieu NaCl 3%. Il convient de noter qu'une comparaison a été réalisée entre les alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni pour l'ATT, tandis que les inhibiteurs MTSNH et MTS ont été étudiés sur l'alliage Cu-30Ni. Des expériences électrochimiques ont été menées pour évaluer l'efficacité inhibitrice notamment la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi qu'un microscope électronique à balayage en combinaison avec la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X pour évaluer les caractéristiques de surface et la composition élémentaire des échantillons de cupro-nickel, qu'ils soient traités avec ou sans inhibiteur. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique telle que la méthode DFT et la simulation Monte Carlo. Les résultats obtenus par la méthode électrochimique stationnaire indiquent que l'ajout croissant d'inhibiteurs à des concentrations croissantes a engendré une diminution marquée des densités de courant dans les branches cathodique et anodique. De même, il a été observé un léger déplacement des potentiels de corrosion par rapport aux échantillons sans inhibiteur. Ces constatations suggèrent clairement que les inhibiteurs ont une nature mixte, avec une prédominance du côté anodique. D'autre part, les résultats de la méthode électrochimique transitoire indiquent des résistances de transfert de charge plus élevées à mesure que la concentration des inhibiteurs augmente. Simultanément, les capacités de double couche diminuent. Leur conformité à l'isotherme de Langmuir souligne leur adsorption chimique, renforçant ainsi leur efficacité en tant que barrière protectrice contre la corrosion des alliages cupro-nickel. En outre, les calculs théoriques montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour toutes les séries des composés étudiées.

Mots Clés : Cupro-nickel, triazole, inhibition, simulation, Isothermes d'adsorption

Abstract

The primary objective of this thesis is to thoroughly investigate the effectiveness of corrosion inhibitors, with a focus on triazole derivatives such as 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (**ATT**), 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTSNH**), and 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTS**), in protecting copper-nickel alloys in a 3% NaCl medium. It is worth noting that a comparison was made between Cu-30Ni and Cu-10Ni alloys for ATT, while the inhibitors MTSNH and MTS were studied on Cu-30Ni alloy. Electrochemical experiments were conducted to assess inhibitory efficiency, including potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, as well as scanning electron microscopy in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy to evaluate surface characteristics and elemental composition of the copper-nickel samples, whether treated with or without the inhibitor. Additionally, the experimental results were complemented by a theoretical study such as DFT method and Monte Carlo simulation. The results obtained by the stationary electrochemical method indicate that the increasing addition of inhibitors at higher concentrations resulted in a significant decrease in current densities in both the cathodic and anodic branches. Likewise, a slight shift in corrosion potentials was observed compared to samples without inhibitors. These findings clearly suggest that the inhibitors have a mixed nature, with a predominance on the anodic side. Furthermore, results from the transient electrochemical method indicate higher charge transfer resistances as inhibitor concentration increases. Simultaneously, double-layer capacities decrease. Their conformity to the Langmuir isotherm underscores their chemical adsorption, reinforcing their effectiveness as a protective barrier against copper-nickel alloy corrosion. Additionally, theoretical calculations show good correlation with experimental results for all studied compound series.

Keywords: Cupro-nickel, triazole, inhibition, simulation, Adsorption isotherme

Liste des Tableaux

Tableau 1. Comparaison Cu-10Ni et Cu-30Ni.....	9
Tableau 2. Liste des azoles utilisés pour la protection du cupro-nickel en milieu chlorure neutre pollué et non pollué.....	43
Tableau 3. Composition chimique de Cu-30Ni.....	48
Tableau 4. Composition chimique de Cu-10Ni.....	48
Tableau 5. Inhibiteurs organiques utilisés.....	50
Tableau 6. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice, obtenus par les courbes de polarisation, de la corrosion du Cu-30Ni et le Cu-10Ni sans et avec différentes concentrations de ATT dans une solution de NaCl à 3%	79
Tableau 7. Paramètres d'impédance du Cu-30Ni et Cu10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une solution NaCl 3%.....	83
Tableau 8. Paramètres d'impédance électrochimique de Cu-30Ni et Cu10Ni avec 0.5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion	86
Tableau 9. Constante d'équilibre, coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de l'ATT sur Cu-30Ni et Cu-10Ni dans une solution de NaCl 3%	90
Tableau 10. Paramètres électrochimiques Cu-30Ni à diverses concentrations d'ATT dans NaCl 3% et à différentes températures.....	92
Tableau 11. Paramètres d'activation du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 0,5 mM d'ATT	95
Tableau 12. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice, obtenus par les courbes de polarisation, de la corrosion du Cu-30Ni à différentes concentrations de MTSNH dans une solution de NaCl à 3%.....	102
Tableau 13. Paramètres d'impédance électrochimique de Cu-30Ni à différentes concentrations de MTSNH dans une solution NaCl 3%	104
Tableau 14. Paramètres d'impédance du Cu-30Ni avec 1 mM de MTSNH à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 3%.....	106
Tableau 15. Constante d'équilibre, coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de MTSNH sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%	108
Tableau 16. Paramètres électrochimiques Cu-30Ni à diverses concentrations de MTSNH dans NaCl 3% et à différentes températures	109
Tableau 17. Paramètres d'activation du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTSNH.....	112
Tableau 18. Paramètres électrochimiques de la corrosion du Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS.....	118
Tableau 19. Paramètres d'impédance électrochimique du 70Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS.....	120
Tableau 20. Paramètres d'impédance électrochimique du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en présence de 1 mM de MTS à différents temps d'immersion	122

Tableau 21. Constante d'équilibre, coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de MTS sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%	124
Tableau 22. Paramètres électrochimiques Cu-30Ni à diverses concentrations de MTS dans NaCl 3% et à différentes températures.....	126
Tableau 23. Paramètres d'activation du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTS.....	129
Tableau 24. Paramètres de la structure électronique moléculaire de la molécule en question en utilisant le niveau de calcul DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) en phase gazeuse	137
Tableau 25. Résultats et descripteurs calculés par la simulation MC pour les configurations d'adsorption les plus basses de l'inhibiteur ATT et de la surface Cu-Ni (111) en (Kcal/mol)141	
Tableau 26. Paramètres chimiques théoriques calculés pour la molécule MTSNH et les équations correspondantes utilisées pour leur calcul	145
Tableau 27. Valeurs d'énergie sélectionnées pour l'adsorption de MTSNH sur la surface 70Cu-30Ni (111) calculées par des simulations MD	146
Tableau 28. Énergie totale de la molécule MTSNH depuis la surface dEads/dNi dans une solution de 3 % de NaCl (27Na ⁺ , 27 H ₃ O ⁺ , 27 OH ⁻ , 27 Cl ⁻ , et 300 H ₂ O) à 298,15 K et 1 atm.	147
Tableau 29. Paramètres de la structure électronique moléculaire de la molécule inhibitrice MTS.....	150
Tableau 30. Valeurs d'énergie sélectionnées pour l'adsorption de MTS sur la surface 70Cu-30Ni (111) calculées par des simulations MD	151
Tableau 31. Énergie totale de la molécule MTS depuis la surface dEads/dNi dans une solution de 3 % de NaCl (27Na ⁺ , 27 H ₃ O ⁺ , 27 OH ⁻ , 27 Cl ⁻ , et 300 H ₂ O) à 298,15 K et 1 atm.	153

Liste des Figures

Figure 1. L'évolution du taux de corrosion dans le temps pour le Cu-Ni 90-10 dans l'eau de mer en conditions calmes, en écoulement et en zone de marée	12
Figure 2. L'évolution du taux de corrosion dans le temps pour le Cu-Ni 70-30 dans l'eau de mer en conditions calmes, en écoulement et en zone de marée	12
Figure 3. Diagramme de Pourbaix du Cu/H ₂ O à 25 °C.....	16
Figure 4. Diagramme de Pourbaix du Cu/H ₂ O/Cl ⁻ à 25 °C.....	18
Figure 5. Classification générale des substances déposées sur le cuivre en présence d'un milieu marin	19
Figure 6. Formation de patine sur une conduite d'eau en cuivre	20
Figure 7. Profondeur de l'attaque par jet d'impingement en fonction du niveau de chlore pour un alliage Cu-Ni de composition 90-10 avec une vitesse de jet d'impingement de 9 m/s	23
Figure 8. Profondeur de l'attaque par jet d'impingement en fonction du niveau de chlore pour un alliage Cu-Ni de composition 70-30 avec une vitesse de jet d'impingement de 9 m/s	24
Figure 9. Diagramme de phase du système Cu-Ni	26
Figure 10. Classification des inhibiteurs de corrosion	28
Figure 11. Action d'un inhibiteur cathodique	30
Figure 12. Action d'un inhibiteur anodique	30
Figure 13. Action d'un inhibiteur mixte.....	31
Figure 14. Schéma illustratif des mécanismes d'adsorption.....	33
Figure 15. Sections circulaires des d'alliage (a) Cu-10Ni et (b) Cu-30Ni.....	49
Figure 16. Poudre de chlorure de sodium.....	49
Figure 17. Représentation schématique de la configuration de mesure de la voltampérométrie cyclique	52
Figure 18. Courbe intensité-potentiel caractéristiques pour un régime d'activation pur	54
Figure 19. Courbe intensité-potentiel caractéristiques pour un régime de diffusion	55
Figure 20. Courbe intensité-potentiel caractéristiques pour un régime cinétique mixte.....	56
Figure 21. Divers phénomènes électrochimiques à l'interface entre le métal et l'électrolyte..	58
Figure 22. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
Figure 23. Représentation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	59
Figure 24. Représentation du diagramme de Nyquist	60
Figure 25. Représentation du diagramme de Bode	61
Figure 26. Diagramme de Nyquist correspond à un processus de transfert de charge.....	63
Figure 27. Diagramme de Nyquist correspond à un processus mixte (transfert de charge et diffusion)	64
Figure 28. Influence des effets d'adsorption sur le diagramme de Nyquist.....	65
Figure 29. Principe de microscope à balayage électronique	66
Figure 30. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec (EDS).....	67

Figure 31. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni dans une solution NaCl 3% à la fois en l'absence et en présence de différentes concentrations d'ATT.	76
Figure 32. Courbes cathodiques et anodiques de l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3 % en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT.....	77
Figure 33. Courbes cathodiques et anodiques de l'alliage Cu-10Ni dans une solution NaCl 3 % en l'absence et en présence de différentes concentrations d'ATT	78
Figure 34. Les diagrammes de Nyquist de Cu-30Ni et Cu-10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une solution NaCl 3%	81
Figure 35. Les diagrammes de Bode de Cu-30Ni et Cu-10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une solution NaCl 3%	82
Figure 36. Les diagrammes de phase de Cu-30Ni et Cu-10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une solution NaCl 3%	82
Figure 37. Diagramme électrique équivalent avec deux constantes de temps	83
Figure 38. Les diagrammes de Nyquist de Cu-30Ni et Cu-10Ni 0.5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion.....	85
Figure 39. Les diagrammes de Bode et phase de Cu-30Ni et Cu-10Ni avec 0.5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion.....	85
Figure 40. Les diagrammes phase de Cu-30Ni et Cu-10Ni avec 0.5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion.....	86
Figure 41. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin, Temkin, et Freundlich de Cu-30Ni et Cu-10Ni dans une solution NaCl 3% en présence d'ATT	89
Figure 42. Courbes de polarisation de Cu-30Ni à différentes températures dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 0.5mM de ATT.....	91
Figure 43. Variation de $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 0,5 mM d'ATT.....	94
Figure 44. Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour le Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 0,5 mM d'ATT	95
Figure 45. Micrographies SEM du Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3 % après immersion pendant 24 heures (a) sans ATT et (b) avec 0,5 mM d'ATT.....	96
Figure 46. Spectres EDX du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% après 24 heures d'immersion (a) sans, (b) avec 0,5 mM d'ATT.....	97
Figure 47. Micrographies SEM du Cu-10Ni dans une solution de NaCl à 3 % après immersion pendant 24 heures (a) sans ATT et (b) avec 0,5 mM d'ATT.....	97
Figure 48. Spectres EDX du Cu-10Ni dans une solution NaCl 3% après 24 heures d'immersion (a) sans, (b) avec 0,5 mM d'ATT.....	98
Figure 49. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de MTSNH.....	99
Figure 50. Courbes de polarisation du Cu-30Ni à différentes concentrations de MTSNH dans une solution de NaCl à 3%.....	101
Figure 51. Diagrammes de Nyquist, Bode et d'angle de phase du Cu-30Ni à diverses concentrations de MTSNH dans une solution de NaCl à 3%	104

Figure 52. Diagramme de Nyquist du Cu-30Ni avec 1 mM de MTSNH à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 3%.....	105
Figure 53. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich de MTSNH sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%	107
Figure 54. Courbes de polarisation de Cu-30Ni à différentes températures dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 1 mM de MTSNH.....	109
Figure 55. Variation de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 1 mM MTSNH.....	111
Figure 56. Variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTSNH	111
Figure 57. Micrographies au MEB du Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% après immersion pendant 24 heures (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTSNH	113
Figure 58. Spectres EDX du Cu-30Ni après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3% (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTSNH.....	114
Figure 59. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des alliages Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de MTS.....	115
Figure 60. Courbes de polarisation du Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS	117
Figure 61. Diagrammes de Nyquist, Bode et d'angle de phase du 70Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS.	119
Figure 62. Diagrammes de Nyquist, du 70Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en présence de 1 mM de MTS à différents temps d'immersion	121
Figure 63. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich de MTS sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%	123
Figure 64. Courbes de polarisation de Cu-30Ni à différentes températures dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 1 mM de MTS.....	125
Figure 65. Variation de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 1 mM MTS.....	127
Figure 66. Variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTS.....	128
Figure 67. Micrographies au MEB du Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% après immersion pendant 24 heures (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTS	129
Figure 68. Spectres EDX du Cu-30Ni après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3% (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTS	130
Figure 69. HOMO-LUMO de la forme neutre de ATT calculés à l'aide de la DFT-B3LYP /6-31+G(2d,2p)	135
Figure 70. (a) Carte du potentiel électrostatique (ESP), (b) Charges de Mulliken Moléculaire d'ATT.....	139
Figure 71. Vues latérale (gauche) et supérieure (droite) des configurations d'adsorption stables pour ATT sur la surface Cu-Ni (111) avec certaines longueurs de liaison molécule-surface	140

Figure 72. La géométrie des molécules de MTSNH adsorbées telle qu'obtenue à partir de calculs DFT périodiques.....	143
Figure 73. Structure de MTSNH et ses charges atomiques de Mulliken (MAC).....	143
Figure 74. (a) Diagramme d'énergie HOMO et LUMO, (b) carte du potentiel électrostatique (ESP) de MTSNH.....	144
Figure 75. Les simulations de MD ont fourni des configurations d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur MTSNH sur la surface 70Cu-30Ni (111). (a) vue de dessus, (b) vue de côté	147
Figure 76. La géométrie des molécules de MTS adsorbées telle qu'obtenue à partir de calculs DFT périodiques.....	148
Figure 77. Les calculs effectués pour les atomes de la molécule inhibitrice MTS.	149
Figure 78. (a) Diagramme d'énergie HOMO et LUMO, (b) carte du potentiel électrostatique (ESP) de MTS	150
Figure 79. Les simulations de MD ont fourni des configurations d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur MTS sur la surface 70Cu-30Ni (111). (a) vue de dessus, (b) vue de côté	152

Table des matières

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Résumé.....	IV
Abstract.....	V
Liste des tableaux.....	VI
Liste des Figures.....	VIII
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographie.....	5
I. Introduction.....	6
II. Le cuivre et ses alliages.....	7
II.1 Généralités sur le cuivre.....	7
II.2 Les différents alliages du cuivre.....	7
II.2.1 Laiton (Cu-Zn).....	7
II.2.2 Bronze (Cu-Sn).....	7
II.2.3 Cupronickel (Cu-Ni).....	7
II.2.4 Maillechort (Cu-Ni-Zn).....	8
II.2.5 Argenture (Cu-Zn-Ag).....	8
II.3 Les alliages de cupro-nickel.....	8
II.3.1 Cupro-nickel 90/10.....	9
II.3.2 Cupro-nickel 70/30.....	9
III. La corrosion de l'alliage cupro-nickel.....	10
III.1 L'intérêt de l'étude de la corrosion.....	10
III.2 Types de corrosion dans l'alliage cupro-nickel.....	10
III.2.1 Corrosion générale.....	11
III.2.2 Corrosion par piqûres et caverneuse.....	12
III.2.3 Corrosion sous contrainte.....	13
III.2.4 Effet galvanique.....	13
III.2.5 Dénickélification	14

III.3 Comportement à la corrosion de l'alliage cupro-nickel.....	15
III.3.1 Effet de l'oxygène	15
III.3.2 Effet de pH.....	16
III.3.3 Effet de température.....	20
III.3.4 Effet de vitesse de l'écoulement.....	21
III.3.5 Effet de temps d'exposition.....	21
III.3.6 Eau de mer polluée.....	22
III.3.6.1 Le sulfate ferreux.....	22
III.3.6.2 Chloration.....	22
III.3.7 Effet de l'état de surface.....	24
III.3.8 Effet de l'élément de l'alliage.....	25
IV. Les inhibiteurs de corrosion.....	27
IV.1 Définition et classification des inhibiteurs de corrosion.....	27
IV.1.1 Selon la nature.....	28
IV.1.1.1 Les inhibiteurs organiques.....	28
IV.1.1.1 Les inhibiteurs inorganique.....	29
IV.1.2 Mécanisme d'action électrochimique.....	29
IV.1.2.1 Les inhibiteurs cathodiques.....	29
IV.1.2.2 Les inhibiteurs anodiques.....	30
IV.1.2.3 Les inhibiteurs mixte.....	31
IV.1.3 Selon leur domaine d'application.....	31
IV.1.4 Inhibition par adsorption.....	32
IV.1.4.1 Physisorption.....	32
IV.1.4.2 Chimisorption.....	33
IV.1.4.2 Inhibition par effet synergique.....	33
IV.1.5 Efficacité inhibitrice des films protecteurs formés.....	34
IV.1.6 Les isothermes d'adsorption.....	34
IV.1.6.1 Isotherme de Langmuir.....	35
IV.1.6.2 Isotherme de Temkin.....	36
IV.1.6.3 Isotherme de Frumkin.....	36
IV.1.7 Energie d'adsorption.....	37
IV.1.8 Analyse de l'efficacité des inhibiteurs contre la corrosion du cupronickel en milieu chlorure neutre.....	38

V Conclusion.....	45
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	47
I. Introduction.....	48
II. Matériaux, milieu d'étude et inhibiteurs.....	48
II.1 Matériaux.....	48
II.2 Milieu d'étude.....	49
II.3 Inhibiteurs.....	50
III. Dispositif expérimental et cellule électrochimique.....	51
IV. Méthodes électrochimiques.....	52
IV.1 Méthodes stationnaires.....	52
IV.1.1 Méthodes à circuit ouvert $E=f(t)$.....	52
IV.1.2 Courbes de polarisation ($\log i = f(E)$).....	53
IV.2 Méthodes transitoires.....	57
IV.2.1 Principe.....	57
IV.2.2 Représentation graphique.....	60
IV.2.3 Circuits équivalent.....	61
IV.2.3.1 Transfert de charge pur.....	62
IV.2.3.2 Diffusion.....	63
IV.2.3.3 Adsorption des inhibiteurs sur l'électrode.....	64
V. Méthodes d'analyse de surface : microscopie électronique à balayage (MEB) / Spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS).....	65
VI. Etude théorique.....	67
VI.1 Descripteurs globaux de la réactivité.....	68
VI.1.1 Energie des orbitales frontières.....	68
VI.1.2 Gap énergétique.....	68
VI.1.3 Dureté et la mollesse.....	69
VI.1.4 Fraction d'électrons transférés (ΔN).....	69
VI.1.5 Potentiel chimique.....	69
VI.1.6 L'énergie d'ionisation I, l'affinité électronique A et L'électronégativité, χ.....	70
VI.1.7 Indice global d'électrophile.....	70
VI.1.8 Réactivité chimique locale : Fonction de Fukui.....	70
V.2 Détail de calcul.....	71

V.3 Simulations par la méthode de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (DM).....	72
VI. Conclusion.....	73
Chapitre III : Résultats et Discussion.....	74
I. Introduction.....	75
II. Evaluation de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-30Ni et Cu-10Ni.....	75
II.1 Etude électrochimique.....	75
II.1.1 Suivi du potentiel libre.....	75
II.1.2 Polarisation potentiodynamique.....	76
II.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	80
II.1.3.1 Effet de concentration.....	80
II.1.3.2 Effet d'immersion.....	84
II.2 Isotherme d'adsorption.....	86
II.3 Effet de température.....	90
II.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX.....	96
III. Evaluation de 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-30Ni.....	99
III.1 Etude électrochimique.....	99
III.1.1 Suivi du potentiel libre.....	99
III.1.2 Polarisation potentiodynamique.....	100
III.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)	102
III.1.3.1 Effet de concentration.....	102
III.1.3.2 Effet d'immersion.....	104
III.2 Isotherme d'adsorption.....	106
III.3 Effet de température.....	108
III.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX.....	112
IV. Evaluation de 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) comme inhibiteur de corrosion pour 70Cu-30Ni	115
IV.1 Etude électrochimique.....	115

IV.1.1 Suivi du potentiel libre.....	115
IV.1.2 Polarisation potentiodynamique.....	116
IV.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	119
III.1.3.1 Effet de concentration.....	119
III.1.3.2 Effet d'immersion.....	121
IV.2 Isotherme d'adsorption.....	123
IV.3 Effet de température.....	124
IV.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX.....	129
V. Conclusion.....	131
Chapitre IV : Etude théorique.....	133
I. Introduction.....	134
II. Analyse théorique de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-Ni	134
II.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	134
II.2 Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire.....	139
III. Analyse théorique de 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-30Ni.....	142
III.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	142
III.2 Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire.....	146
IV. Analyse théorique de 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) comme inhibiteur de corrosion pour 70Cu-30Ni.....	148
IV.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	148
IV.2 Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire.....	151
V. Conclusion.....	153
Conclusion générale et perspectives.....	155

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion représente un défi majeur à la fois sur le plan économique, environnemental et sécuritaire, avec des répercussions significatives sur diverses structures, en particulier les matériaux métalliques. Elle constitue l'une des principales causes de la dégradation et de la destruction de nombreuses installations et équipements. La corrosion est un phénomène complexe influencé par de multiples facteurs interconnectés, notamment la nature et la structure du matériau, les caractéristiques chimiques de l'environnement, la température, la présence de microorganismes, ainsi que les contraintes mécaniques. Les environnements agressifs jouent un rôle primordial à la dégradation des matériaux métalliques. Ces environnements peuvent non seulement influencer le processus de corrosion, mais aussi entraîner des variations significatives dans les taux de corrosion. Les facteurs environnementaux, tels qu'une forte concentration en ions (comme le chlorure, le sulfate, le nitrate, l'ammonium, le carbonate), la présence d'oxygène dissous, et le pH, ont tous un impact sur les cinétiques de corrosion.

Le cupro-nickel, souvent privilégié en raison de sa résistance à la corrosion, n'est cependant pas totalement à l'abri de ce problème. La corrosion, y compris la corrosion par piqûres, est un défi fréquent pour les alliages de cupro-nickel. Cela peut entraîner des dommages coûteux pour de nombreuses installations, les mettre hors service, augmenter leurs coûts de fonctionnement et entraîner la pollution de l'eau lorsque le cupro-nickel est utilisé dans des canalisations. Des progrès significatifs ont été réalisés dans ce domaine, avec de nombreux travaux de recherche et de développement. Notre propre travail s'inscrit dans ce contexte global de recherche sur les inhibiteurs de corrosion pour protéger les matériaux métalliques, en particulier le cuivre-nickel. Il est appliqué dans diverses applications telles que l'industrie marine, notamment dans la fabrication de coques de navires, ainsi que dans les systèmes de refroidissement. Par ailleurs, il trouve également sa place dans des secteurs aussi variés que l'industrie chimique, les équipements de traitement des eaux et des gaz, et la production d'énergie au sein des centrales électriques.

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est une méthode fréquemment employée pour lutter contre la corrosion. Ce qui rend cette approche intéressante, c'est qu'elle ne nécessite pas de traitement direct du métal, mais agit plutôt à travers le milieu corrosif lui-même. Parmi les

inhibiteurs organiques les plus populaires, on trouve les dérivés des azoles. Il est couramment employé pour lutter contre la corrosion du cupro-nickel et de ses alliages, et il a fait ses preuves en termes d'efficacité. D'autre part, il est de plus en plus évident que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires tels que l'oxygène (O), l'azote (N), le phosphore (P) et le soufre (S) peuvent également servir de bons inhibiteurs contre la corrosion du cupro-nickel. Le mode d'action de ces composés a suscité un intérêt croissant parmi les chercheurs, et de nombreuses études ont été menées pour comprendre leurs mécanismes d'inhibition.

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer l'efficacité inhibitrice des dérivés des azoles sur la corrosion des alliages de cupro-nickel en milieu NaCl 3%. Cette recherche présente une originalité à travers deux aspects clés :

- L'étude expérimentale et théorique de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) sur la corrosion des deux alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni dans un milieu NaCl 3%.
- L'étude expérimentale et théorique de 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) et 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) sur la corrosion de l'alliage Cu-30Ni dans un milieu NaCl 3%.

Ce mémoire de thèse est structuré en plusieurs chapitres, comprenant une introduction générale, quatre chapitres détaillés, et enfin, une conclusion générale :

Le premier chapitre offre une présentation générale, mettant en lumière les inhibiteurs de corrosion et se focalisant sur une analyse bibliographique approfondie des inhibiteurs spécifiques aux alliages de cupro-nickel. Nous mettons en évidence les rôles essentiels joués par les dérivés azoles dans le processus d'inhibition. Avant d'aborder ce chapitre, une étude fondamentale est réalisée pour comprendre les mécanismes de corrosion de ce matériau dans des milieux chlorurés.

Le deuxième chapitre expose les détails des conditions expérimentales de notre étude, notamment les techniques électrochimiques et théoriques que nous avons employées, ainsi que les méthodes de caractérisation de surface que nous avons mises en œuvre.

Le troisième chapitre concentre sur l'évaluation du pouvoir protecteur de l'ATT contre la corrosion des deux alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni, ainsi que l'alliage Cu-30Ni en présence de MTSNH et MTS dans un milieu NaCl 3%. Pour cela, Nous avons réalisé des essais électrochimiques pour évaluer comment différents paramètres influencent l'efficacité

inhibitrice des trois inhibiteurs. Cela inclut l'impact de la concentration des inhibiteurs, de la température et de la durée d'immersion sur la capacité de ces composés à protéger les alliages cupro-nickel contre la corrosion.

Pour caractériser l'état de surface de ces alliages, des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été acquises après 24 heures d'immersion, à la fois en l'absence et en la présence d'inhibiteur. De plus, nous avons complété cette étude par une analyse approfondie de la surface des échantillons à l'aide de la spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS). Cette technique nous a permis de déterminer la composition élémentaire des surfaces, ce qui est essentiel pour comprendre les mécanismes d'inhibition de corrosion.

Le quatrième chapitre se consacre à l'évaluation des descripteurs quantiques des composés ATT, MTSNH et MTS à l'aide de méthodes de chimie théorique, notamment la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). De plus, nous avons utilisé la simulation par la méthode de Monte Carlo (MC) pour établir une corrélation entre la structure moléculaire de ces inhibiteurs et leur activité anticorrosion.

Une conclusion générale pour récapituler l'ensemble des résultats de cette étude, tout en mettant en avant les opportunités et les perspectives de recherche dans ce domaine.

Chapitre I : Synthèse Bibliographie

I. Introduction

La corrosion est le résultat d'un processus de détérioration d'un matériau qui se produit lorsqu'il réagit avec son environnement. Cette réaction peut être de nature chimique ou électrochimique, et elle entraîne une altération des propriétés et de l'intégrité structurale du matériau. Ce phénomène naturel peut avoir des conséquences négatives dans différents domaines tels que l'industrie, le transport, la construction ou encore l'environnement [1]. La corrosion découle de l'interaction électrique entre différentes régions d'une structure métallique, chacune ayant un rôle spécifique, qu'il s'agisse d'une zone anodique ou cathodique, parfois même en chevauchement. En d'autres termes, la corrosion se caractérise par une interaction destructrice (physique, chimique, électrochimique, ou biologique) entre un matériau (métal, verre, béton..) avec son environnement agressif (l'eau, l'air, solution acide/basique/neutre...) [2,3].

La plupart des métaux sont naturellement présents sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques dans la croûte terrestre. En d'autres termes, ces métaux interagissent avec leur environnement pour former des composés qui présentent une stabilité thermodynamique supérieure [4].

Concernant la prévention de la corrosion, l'emploi d'inhibiteurs reste une méthode de choix pour prévenir la détérioration des métaux et de leurs alliages exposés à des environnements hostiles. Cependant, avec une sensibilisation grandissante à la prévention de l'environnement, l'intérêt pour l'utilisation de ces inhibiteurs s'accroît au sein de la communauté de recherche et parmi les ingénieurs.

Ces produits présentent des avantages tels que leur disponibilité et leur faible coût, qui justifient leur pouvoir inhibiteur indéniable.

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu de la corrosion des alliages cupro-nickel ainsi que de condenser les données disponibles dans la littérature concernant les inhibiteurs de corrosion utilisés dans des environnements neutres.

II. Le cuivre et ses alliages

II.1 Généralités sur le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de la catégorie des métaux de transition. Avec un numéro atomique de 29 et une configuration électronique fondamentale de $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$, il possède

une masse molaire de $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$. Le cuivre se caractérise par sa capacité à exister sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. Depuis des millénaires, le cuivre a une longue histoire en tant que métal précieux et polyvalent, façonné par l'humanité pour créer des outils, de bijoux et de pièces de monnaie. Sa teinte rougeâtre le rend aisément reconnaissable. Le cuivre se trouve naturellement dans la croûte terrestre et est couramment extrait de mines à ciel ouvert ou souterraines, souvent associé à d'autres métaux [5].

II.2 Les différents alliages du cuivre

Le cuivre peut être allié avec plusieurs autres métaux pour produire des alliages ayant des propriétés et des caractéristiques spécifiques [6,7]. Voici quelques-uns des alliages les plus courants du cuivre :

II.2.1 Laiton (Cu-Zn)

Le laiton est formé par l'alliage de cuivre et de zinc. Sa composition peut varier de 5 % à 45 % de zinc en poids. Par exemple, le laiton jaune, le plus courant, contient environ 30 % de zinc et 70 % de cuivre. Ce matériau est couramment employé dans la production de pièces de quincaillerie, de robinetterie, de pièces de machines, de bijoux et de nombreuses autres applications. Le laiton est apprécié pour sa facilité de moulage, sa résistance à la corrosion et sa belle couleur dorée.

II.2.2 Bronze (Cu-Sn)

Le bronze est essentiellement constitué d'un alliage de cuivre et d'étain, bien qu'il puisse également contenir plusieurs métaux tels que le zinc, le plomb ou le phosphore. Sa composition peut varier considérablement, avec des teneurs en étain allant de 5 % à 30 % en poids, selon l'application spécifique. Par exemple, le bronze phosphoreux comprend environ 5 % d'étain, 0,2 % à 0,4 % de phosphore, et le reste est principalement du cuivre. Le bronze est largement utilisé dans la création de pièces de monnaie, de sculptures, de cloches, d'instruments de musique et même de canons. Il est valorisé pour son aptitude à prévenir la corrosion et sa couleur caractéristique, qui varie du brun au doré [8].

II.2.3 Cupronickel (Cu-Ni)

Le cupronickel est un alliage de cuivre et de nickel, qui peut également contenir des traces d'autres métaux comme le fer et le manganèse. Sa composition peut varier de 10 % à 30 % de nickel en poids. Par exemple, le cupronickel 90/10 contient environ 10 % de nickel et 90 % de

cuivre. Le cupronickel est employé pour la construction de pièces de monnaie, de tubes de condenseurs, de coques de navires, de réservoirs de stockage et de nombreuses autres applications. Il est résistant à la corrosion et possède une couleur argentée [9–11].

II.2.4 Maillechort (Cu-Ni-Zn)

Le maillechort est un alliage composé de cuivre, de nickel et de zinc. La composition peut varier de 12 % à 30 % de nickel en poids et de 12 % à 45 % de zinc en poids. Par exemple, le maillechort 18 % contient environ 18 % de nickel, 25 % de zinc et le reste est du cuivre. Le maillechort est un alliage résistant à la corrosion et facile à travailler [12].

II.2.5 Argenture (Cu-Zn-Ag)

L'argenture est un alliage de cuivre, de zinc et d'argent. La composition peut varier de 5 % à 45 % de zinc en poids et de 1 % à 30 % d'argent en poids. Par exemple, l'argenture 60/40 contient environ 60 % de cuivre, 40 % de zinc et une petite quantité d'argent. L'argenture est un alliage résistant à la corrosion, facile à travailler et à souder, et il a une couleur similaire à l'argent.

II.3 Les alliages de cupro-nickel

Les alliages cuivre-nickel partagent une structure cristallographique similaire à celle du cuivre et du nickel, ce qui se traduit par une disposition cubique à faces centrées. Leur paramètre de maille suit la loi de Végard, établissant une relation systématique entre les paramètres de maille du cuivre et du nickel [9]. Ces alliages présentent une structure homogène composée d'une seule phase cristalline. Lorsqu'ils sont coulés, leur large intervalle de solidification entraîne la formation d'une structure dendritique, qui se caractérise par une forte ségrégation. En général, ces alliages sont disponibles dans deux compositions principales : 90 % de cuivre et 10 % de nickel, ainsi que 70 % de cuivre et 30 % de nickel. Ces deux variations sont largement reconnues pour leur impressionnante aptitude à prévenir la corrosion, y compris dans des environnements marins exigeants [9–11].

II.3.1 Cupro-nickel 90/10

Cet alliage se distingue par sa polyvalence exceptionnelle et sa capacité à s'adapter à une variété de conditions de service et d'environnements. De plus, il présente un avantage économique par rapport aux alliages riches en nickel. Dans le contexte des applications marines et similaires, cet alliage est normalisé sous forme de pièces forgées avec une

composition typique comprenant 1 % de fer et 1 % de manganèse. Il est proposé sous une variété de formes, notamment des tubes, des tôles, des plaques, des barres, des fils et des pièces forgées, cela en fait donc un matériau polyvalent adapté à une multitude d'applications industrielles [10].

II.3.2 Cupro-nickel 70/30

L'alliage cuivre-nickel 70/30 a été spécifiquement mis au point pour répondre les exigences rigoureuses des systèmes de tuyauteries de condensateurs, offrant une qualité supérieure. Il se distingue par sa remarquable résistance à la corrosion en présence de milieux aqueux, en particulier dans les conditions marines. L'impressionnante résistance à la corrosion de cet alliage découle de la création spontanée d'une fine couche de protection, adhérente et protectrice de produits de corrosion. Ce film se développe complètement et devient stable sur une période d'environ 2 à 3 mois. Il est principalement composé d'oxyde cuivreux (Cu_2O), d'oxyde cuivrique (CuO) et d'hydroxychlorure de cuivre (atacamite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Les caractéristiques de ce film, notamment sa composition chimique, son épaisseur et ses propriétés électriques, ont des éléments clés qui contribuent à la polyvalence de cet alliage et à sa capacité à être utilisé dans une variété d'applications tout en renforçant sa résistance à la corrosion, telles que la fabrication de tuyaux, de plaques, de barres et de pièces forgées. Le Tableau 1 offre une comparaison entre les compositions Cu-10Ni et Cu-30Ni.

Tableau 1. Comparaison Cu-10Ni et Cu-30Ni

	Cu-10Ni	Cu-30Ni
Dureté	Plus dur	Moins dur
Résistance à la corrosion	Moins résistant	Plus résistant
Conductivité électrique	Plus élevé	Moins élevé
Malléabilité	Plus malléable	Moins malléable
Prix	Moins chère	Plus chère
Application	Environnement marins moins corrosifs Ex : tuyaux, de raccords, de pompes et de vannes pour les systèmes de refroidissement à eau douce	Environnement marins plus corrosifs Ex : les systèmes de refroidissement d'eau de mer, les navires

III. La corrosion de l'alliage cupro-nickel

III.1 L'intérêt de l'étude de la corrosion

La corrosion constitue un processus fondamental à la fois complexe et incontournable, qui a un impact significatif sur l'économie. Les coûts liés à la corrosion, qu'ils soient directs ou indirects, sont considérables, constituant ainsi un défi économique majeur pour de nombreuses industries et secteur. Une enquête réalisée par le National Association of Corrosion Engineers aux États-Unis démontrent que la corrosion engendre une dépense annuelle équivalente à environ 3 % du PIB du pays, représentant ainsi des milliards de dollars en pertes économiques. De même, la Commission européenne a estimé que la corrosion coûte chaque année environ 4% du PIB de l'Union européenne [13,14]. Les dépenses de la corrosion peuvent être classifiées en coûts directs et coûts indirects. Les dépenses engendrées par la prévention des dommages dus à la corrosion sont considérées comme des coûts directs, le remplacement des installations corrodées et de leurs composants, les coûts de maintenance, les dépenses pour les équipements nécessaires à la gestion de la corrosion, ainsi que les ressources humaines dédiées à cette gestion. Quant aux coûts indirects, ils comprennent les pertes de production causées par des arrêts soudains, la diminution de l'efficacité des systèmes et des produits (eau, gaz, pétrole), la contamination de l'environnement, de l'eau et des aliments transportés par les canalisations [15]. Bien qu'il soit ardu d'évaluer avec précision les coûts indirects, on estime qu'ils ajoutent plusieurs milliards de dollars aux coûts directs. Il convient de souligner que ces coûts devraient augmenter à mesure que la technologie continue de progresser. Ces chiffres montrent l'importance économique de la corrosion et la nécessité de développer des méthodes efficaces pour la prévenir et la traiter [16].

III.2 Types de corrosion dans l'alliage cupro-nickel

En milieu marin, les métaux et les alliages sont exposés à diverses manifestations, dont la corrosion générale, la corrosion localisée, notamment la piqûre, la corrosion caverneuse, la fissuration par corrosion sous contrainte et l'attaque intergranulaire. Toutefois, malgré ces risques de corrosion, les alliages de cuivre-nickel (Cu-Ni) trouvent une large utilisation dans des applications en environnement marin, justifiée par leur capacité éprouvée à résister à ces divers mécanismes corrosifs.

III.2.1 Corrosion générale

La corrosion générale des alliages Cu-Ni de composition chimique 90-10 et 70-30 se produit lorsque ces alliages sont exposés à un milieu corrosif, et elle se propage de manière relativement uniforme sur toute la surface. Ce phénomène peut être déclenché par l'exposition à des solutions acides, alcalines ou salines, ainsi qu'à des atmosphères corrosives. Les ions présents dans le milieu réagissent avec les composants de l'alliage, ce qui entraîne la dissolution du cuivre et du nickel. Concernant le milieu marin, ce type de corrosion est faible, avec des taux variant entre 0,025 et 0,0025 mm/an [17]. Pour la plupart des applications, ces taux permettraient aux alliages de résister pendant la durée de vie requise, et il y aurait peu de probabilité de leur défaillance prématurée en service en raison de ce mécanisme de corrosion.

Quatorze années de données collectées au Centre de technologie de corrosion LaQue à Wrightsville Beach, en Caroline du Nord, États-Unis, pour les alliages 90-10 et 70-30 dans des conditions calmes, en écoulement (0,6 m/s) et en conditions de marée sont présentées dans la Figure 1 et 2 [18]. Il a été observé que, dans toutes les situations, les taux de corrosion étaient plus élevés pendant les phases initiales des tests, mais ils se stabilisaient ensuite à des valeurs plus faibles. Les taux de corrosion les plus élevés au début ont été constatés initialement dans les environnements marins en mouvement, bien que dans les phases ultérieures des essais, les taux de corrosion du matériau Cuivre-Nickel 90/10 se soient égalisés dans toutes les conditions testées. Pour le Cu-Ni 70-30, cela était vrai pour les conditions calmes ainsi que pour les conditions en écoulement, mais les taux de corrosion étaient constamment plus faibles en conditions de marée. Les deux alliages présentent de faibles taux de corrosion générale, avec le Cu-Ni 70-30 ayant légèrement de meilleurs niveaux globaux.

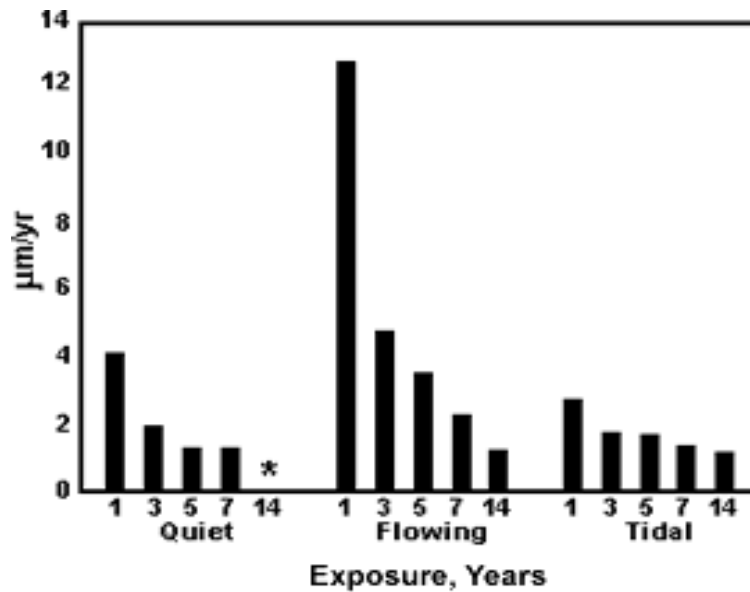


Figure 1. L'évolution du taux de corrosion dans le temps pour le Cu-Ni 90-10 dans l'eau de mer en conditions calmes, en écoulement et en zone de marée

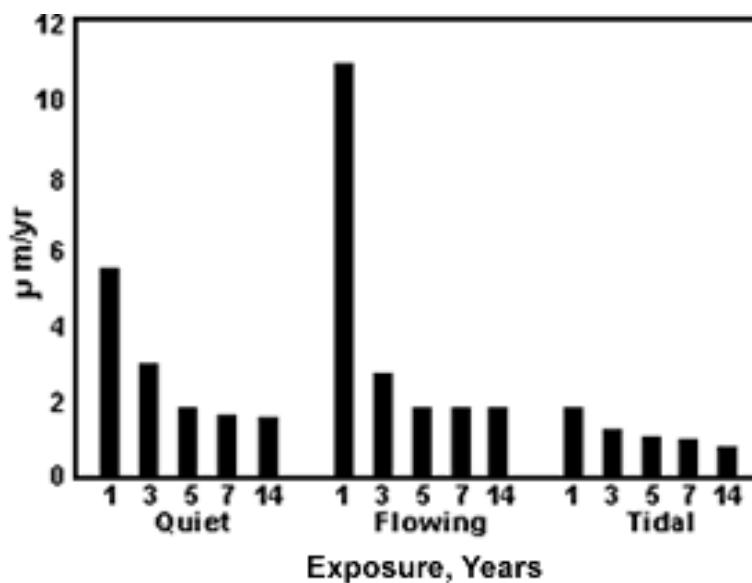


Figure 2. L'évolution du taux de corrosion dans le temps pour le Cu-Ni 70-30 dans l'eau de mer en conditions calmes, en écoulement et en zone de marée

III.2.2 Corrosion par piqures et caverneuse

Les alliages cupro-nickel possèdent un film de surface passif, ils présentent des avantages par rapport à certains autres types d'alliages en ayant une résistance élevée à la biofouling, ce qui réduit le nombre de sites potentiels où la corrosion pourrait se produire. Les Cu-Ni ont également une résistance inhérente élevée à la corrosion par piqures et corrosion caverneuse dans l'eau de mer calme. Les taux de pénétration des piqures peuvent être conservativement

attendus à être inférieurs à 0,127 mm/an [3]. Sur une période de seize ans, des tests effectués sur un alliage 70-30 ont révélé que la profondeur moyenne des vingt piqûres les plus importantes était inférieure à 0,127 mm. Lorsque des piqûres se produisent, elles ont tendance à être peu profondes et larges, contrairement au type de piqûres sous-jacentes que l'on peut observer dans certains autres types d'alliages.

La corrosion cavernueuse est rarement observée dans les alliages Cu-Ni [20]. Lorsqu'elle se produit, elle a tendance à être une corrosion par cellules de concentration d'ions métalliques, à l'opposé de ce qui se produit par exemple dans les aciers inoxydables. Les ions métalliques s'accumulent dans la zone de la caverne et celle-ci devient noble. La dissolution se produit à côté de la caverne sur les surfaces exposées à l'eau de mer oxygénée en vrac. La vitesse de l'eau peut aggraver ce type d'attaque, bien que les taux de pénétration ne soient pas susceptibles d'être graves.

III.2.3 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte peut potentiellement affecter l'alliage cupro-nickel, Elle se produit lorsque l'alliage est soumis à des contraintes mécaniques, telles que des vibrations, des déformations ou des pressions, combinées à un environnement corrosif. Les contraintes mécaniques altèrent la structure cristalline de l'alliage, créant des sites préférentiels pour la propagation de la corrosion. Lorsqu'un milieu favorise la corrosion, par exemple en présence d'une solution saline ou acide, la corrosion sous contrainte peut s'aggraver. Ce phénomène peut induire la fissuration de l'alliage, entraînant ainsi des dommages considérables [21,22].

Les alliages cupro-nickel de composition chimique 90-10 et 70-30 présentent une résistance à la rupture due à la corrosion sous contrainte provoquée par les chlorures et les sulfures. En revanche, certains alliages à base de cuivre, tels que le laiton d'aluminium, sont vulnérables à la rupture due à la corrosion sous contrainte en présence d'ammoniac. En conséquence, leur utilisation est limitée dans la section de suppression d'air des condenseurs des centrales électriques. Les alliages cupro-nickel, quant à eux, sont résistants à la fissuration par corrosion sous contrainte et sont largement utilisés dans ces sections de suppression d'air [23].

III.2.4 Effet galvanique

L'effet galvanique dans l'alliage cupro-nickel se produit lorsqu'il entre en contact avec d'autres métaux ayant des potentiels électrochimiques différents dans un environnement électrolytique. En raison de cette différence de potentiel, un courant électrique se forme, ce

qui peut accélérer la corrosion de l'un des métaux [24]. Concernant l'alliage cupro-nickel, qui est composé principalement de cuivre et de nickel, il agit souvent comme un métal noble, tandis que d'autres métaux dissimilaires peuvent être moins nobles et plus sujets à la corrosion. En conséquence, l'alliage cupro-nickel agit comme une cathode, offrant une certaine protection contre la corrosion, tandis que les métaux moins nobles agissent comme des anodes et se corrodent plus rapidement. Cependant, l'effet galvanique peut être amplifié dans des environnements corrosifs tels que l'eau de mer ou des solutions salines, ce qui peut accélérer la corrosion de l'alliage cupro-nickel lui-même [25].

Les alliages cuivre-nickel occupent une position intermédiaire dans la série galvanique. Ils présentent une noblesse moindre par rapport au titane, aux alliages nickel-cuivre et aux aciers inoxydables, tout en étant compatibles avec d'autres alliages à base de cuivre. Par rapport aux aciers, ils sont plus nobles. L'alliage 70-30 montre une noblesse légèrement supérieure à celle de l'alliage 90-10, bien que cette différence ne soit pas significative.

III.2.5 Dénickélification

La dénickélification est un phénomène de corrosion spécifique qui peut se produire dans l'alliage cupro-nickel. Lorsque l'alliage est exposé à des conditions corrosives, notamment des solutions acides ou alcalines renfermant des chlorures ou des sulfates, le nickel présent dans l'alliage se dissout préférentiellement. Ce processus conduit à une déplétion en nickel au sein de la structure en cuivre de l'alliage [26]. La dénickélification peut provoquer une détérioration importante de l'alliage cupro-nickel, affaiblissant sa structure et ses propriétés mécaniques. Les zones dénickélifiées peuvent devenir fragiles, poreuses et susceptibles de se rompre. Ce phénomène corrosif est particulièrement préoccupant dans des applications où l'alliage cuivre-nickel est soumis à des environnements agressifs, notamment dans le cas de l'eau de mer.

La dénickélification de l'alliage 70-30 a été occasionnellement observée dans les services de condensation des colonnes de distillation dans les raffineries, où des flux d'hydrocarbure se condensent à des températures supérieures à 150 °C. Cela semble être dû à des effets thermogalvaniques résultant de la présence de points chauds locaux. La solution consiste à éliminer les dépôts qui entraînent la formation de ces points chauds, soit par un nettoyage plus fréquent, soit en augmentant les débits d'écoulement [27].

III.3 Comportement à la corrosion de l'alliage cupro-nickel

Divers éléments peuvent influencer la réaction de l'alliage cupro-nickel face à la corrosion. Les facteurs liés au milieu sont des variables externes qui déterminent le type de corrosion, tels que la concentration des agents corrosifs, la présence d'oxygène, les impuretés, la durée d'exposition, l'acidité (pH) du milieu, la salinité, la température et l'état de surface. La capacité de l'alliage cupro-nickel à résister à la corrosion peut être affectée, modifiant ainsi son comportement et sa durabilité dans différentes conditions environnementales.

III.3.1 Effet de l'oxygène

Dans les environnements marins, où l'alliage cupro-nickel est couramment utilisé, l'existence d'oxygène dissous dans l'eau de mer est d'importance cruciale dans la création et le maintien d'une couche de protection. La formation de couche d'oxyde renforce la capacité de l'alliage à résister à la corrosion, offrant une protection efficace contre les effets corrosifs de l'eau de mer. Néanmoins, il est crucial de souligner que dans les environnements où la concentration d'oxygène est faible, telle que les zones confinées ou les systèmes de tuyauterie à faible circulation d'eau, la protection contre la corrosion peut être compromise.

Plusieurs études se sont penchées sur la corrosion du cupro-nickel dans des environnements marins. Les recherches menées par Macdonald et Syret [28,29] ont exploré l'impact de l'oxygène sur la corrosion des alliages de cuivre-nickel (Cu-Ni) exposés à l'agitation de l'eau de mer. Leurs conclusions ont mis en évidence que l'alliage Cu-30Ni manifeste une résistance supérieure à la corrosion par rapport à l'alliage Cu-10Ni lorsque la concentration d'oxygène est maintenue en dessous ou égale à 6,6 mg/l. Dans cette plage de concentration, l'alliage Cu-30Ni présente un potentiel de corrosion plus positif que l'alliage Cu-10Ni. Toutefois, la différence de potentiel de corrosion entre ces deux alliages s'amenuise avec l'accroissement de la concentration en oxygène. Ainsi, dans un environnement marin saturé en oxygène, matière de résistance à la corrosion, ces alliages se comportent de manière similaire. Ces constatations mettent en évidence l'importance de la concentration d'oxygène dans l'eau de mer pour la corrosion des alliages cupro-nickel et mettent en évidence la nécessité de prendre ce paramètre dans le cadre de la conception et de l'utilisation de ces alliages dans des environnements marins.

III.3.2 Effet de pH

Le cuivre, avec ses propriétés électrochimiques, se place en dessous de l'or et du platine en termes de noblesse potentielle, comme le montre le diagramme potentiel-pH tracé par Pourbaix pour le système Cu/H₂O (Figure 3) [30]. Ce diagramme illustre la présence de zones spécifiques où la corrosion du cuivre est inhibée, cela assure une stabilité particulière en environnement aqueux. Il est donc fréquent d'utiliser le diagramme de Pourbaix du cuivre comme point de référence pour évaluer la résistance à la corrosion de l'alliage cupro-nickel, car le cuivre est le principal composant de cet alliage.

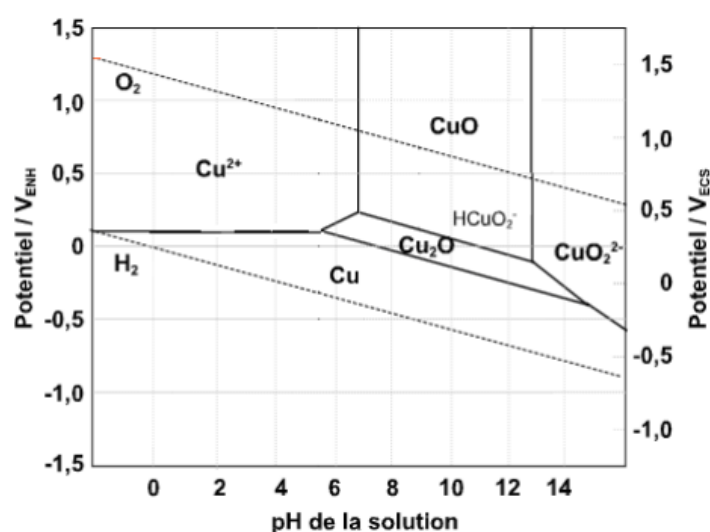
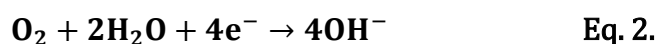
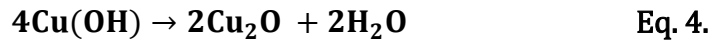


Figure 3. Diagramme de Pourbaix du Cu/H₂O à 25 °C

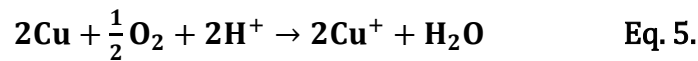
Cependant, il est crucial de souligner que le cuivre est susceptible de subir une corrosion, Même en présence d'oxygène dissous, la corrosion du cuivre reste une préoccupation majeure dans la plupart des milieux aqueux. Le diagramme de Pourbaix met en lumière le pouvoir oxydant de l'oxygène dissous sur le cuivre, ce qui conduit aux réactions suivantes:



Lorsque le cuivre réagit avec l'oxygène dissous, la réaction globale commence par la formation d'hydroxyde cuivreux (Cu(OH)₂) en tant que première étape. Cette substance subit une étape de déshydratation, ce qui conduit à la formation de la cuprite (Cu₂O). Ce mécanisme de déshydratation implique la perte de molécules d'eau de l'hydroxyde cuivreux, ce qui favorise la formation du composé Cu₂O. Par conséquent, les réactions suivantes se produiront :



La coexistence de deux espèces dans des domaines distincts sur le diagramme de Pourbaix peut engendrer une réaction spontanée. Dans le cas spécifique de cuivre et de l'oxygène dissous, malgré le fait que cet alliage soit moins noble que l'oxygène, leur réaction se produit du fait de l'écart de potentiel d'oxydoréduction. L'écart de potentiel en question encourage l'oxydation de l'alliage tout en réduisant la quantité d'oxygène dissous. Cette réaction est spontanée car elle permet de réduire l'énergie libre du système, comme indiqué par les réactions suivantes :



Le tracé du potentiel-pH met en lumière la stabilité d'un film d'oxyde passif dans des conditions aqueuses, avec une plage de pH de 6 à 14, assurant une barrière protectrice contre la corrosion du cuivre. Lorsque le pH descend en dessous de 5, le diagramme potentiel-pH révèle une absence totale de composés insolubles, et donc, l'inexistence de couches de protection [31]. Le cuivre devient alors vulnérable à la corrosion. De nombreuses études sur la corrosion du cuivre en milieu neutre ont mis en évidence une prédominance dans la production d'ions cuivriques (Cu^{2+}) en solution, tout en engendrant la formation de deux oxydes, à savoir Cu_2O et CuO . Dans les milieux neutres et alcalins, les couches de passivation se revêtent essentiellement de deux apparences distinctes : soit une simple couche d'oxyde de cuivre(I), soit une couche double constituée d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique, délicatement rehaussée d'une touche d'hydratation. Il convient de noter que cette deuxième forme d'oxyde ne se forme uniquement lorsque la couche de Cu_2O atteint une épaisseur spécifique [32].

Dans le cadre de l'application du cuivre en milieu marin, une attention particulière se porte sur le système impliquant le cuivre, l'eau et les ions chlorure (Cl^-)

L'existence d'ions chlorures dans l'environnement peut notablement altérer le comportement de corrosion du cuivre. Les ions chlorures détiennent le pouvoir de perturber l'intégrité de la couche protectrice naturellement créée à la surface du cuivre, laquelle est conçue pour contrer

la corrosion. Cette rupture du film passif permet aux réactions de corrosion de se produire, même dans des environnements basiques.

Plus précisément, en présence d'ions chlorures, le diagramme potentiel-pH du cuivre, appelé diagramme E-pH, a été établi par Bianchi afin d'étudier et anticiper la réaction du cuivre en présence de chlorure (Figure 4) [33]. Ce graphique illustre les fluctuations du potentiel électrochimique (E) du cuivre en relation avec le pH de la solution. Il facilite l'identification des circonstances dans lesquelles le cuivre est vulnérable à une élévation de la corrosion en présence d'ions chlorures. L'analyse de ce diagramme E-pH revêt une importance cruciale pour la compréhension et la prévention de la corrosion du cuivre dans des environnements renfermant des ions chlorures, tels que les zones marines ou les installations industrielles.

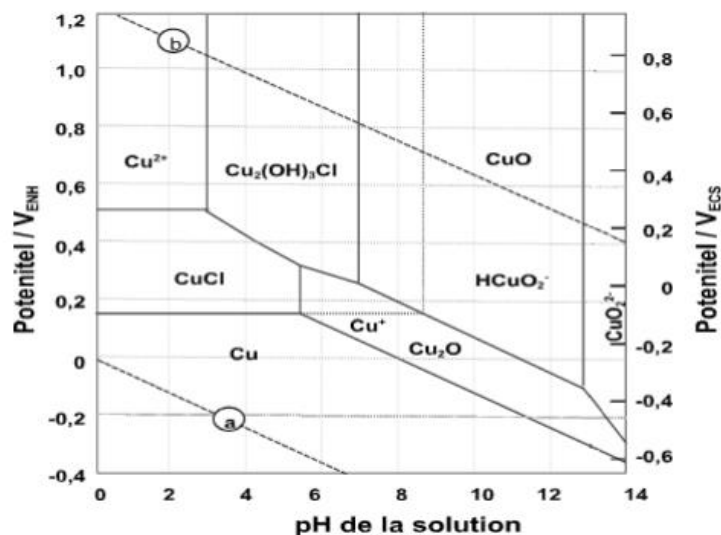


Figure 4. Diagramme de Pourbaix du Cu/H₂O/Cl⁻ à 25 °C

En milieu chlorure, divers composés se forment partiellement pour protéger le cuivre contre la corrosion. Ces composés comprennent l'oxyde de cuivre (I) Cu₂O, l'oxyde de cuivre (II) CuO et l'atacamite Cu₂(OH)₃Cl [34]. Toutes ces espèces, qui peuvent varier en termes d'hydratation, sont observées de manière expérimentale au sein des produits de corrosion se formant sous un potentiel de circuit ouvert. L'introduction d'ions chlorure favorise la stabilité de l'espèce soluble Cu⁺, ce qui principalement conduit à l'apparition d'une couche de Cu₂O à la surface du cuivre.

L'épaisseur de ce film est influencée par divers facteurs, notamment la concentration d'oxygène dissous, le pH, la température et la durée d'immersion [35]. Au-dessus du film de Cu₂O, un film de CuO se développe progressivement, accélérant la dissolution du cuivre sous

forme d'ions Cu^{2+} . Un équilibre d'une complexité déroutante s'instaure entre les différents états d'oxydation du cuivre, et la surveillance de la croissance du film de Cu_2O sous le film de CuO , qui résulte de l'oxydation du cuivre ou de la réduction du CuO , complique considérablement l'analyse de ces phénomènes.

En présence d'ions chlorure, la création du complexe soluble CuCl_2^- perturbe la formation de films d'oxydes protecteurs et peut engendrer une corrosion localisée du cuivre, sous forme de piqûres. D'autres complexes hydroxylés tels que $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_4^{2-}$ peuvent également se former, empêchent la formation des films d'oxydes protecteurs, contribuant ainsi à une accélération de la corrosion du cuivre [36].

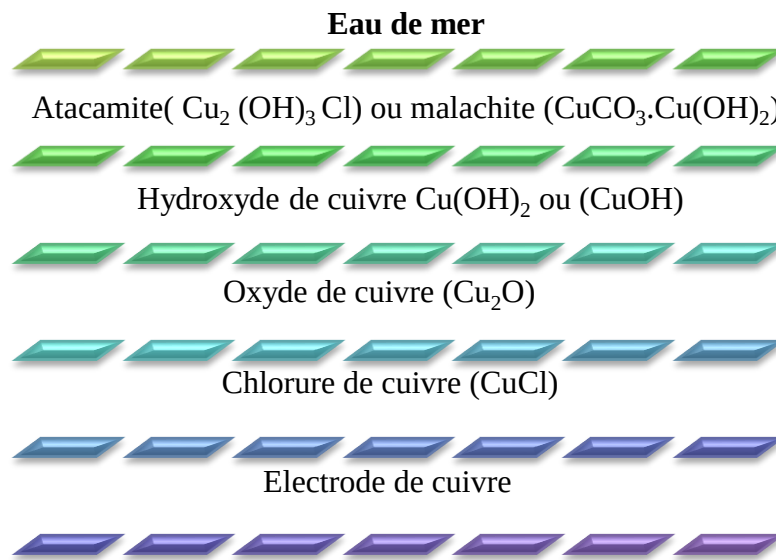


Figure 5. Classification générale des substances déposées sur le cuivre en présence d'un milieu marin

La figure 6 présente la formation de patine, un phénomène couramment observé sur les conduites d'eau en cuivre. La patine est un type particulier de corrosion qui émerge en réaction à l'exposition du cuivre à l'atmosphère et à l'humidité ambiante. Ce processus se distingue par la création d'une enveloppe protectrice composée d'oxydes et de carbonates, qui donne au cuivre une teinte verte distincte [37]. La patine opère en tant que bouclier de préservation, ralentissant le processus de détérioration du métal en agissant comme une barrière de protection contre la corrosion. Ce phénomène est souvent considéré comme esthétiquement attrayant, ce qui explique pourquoi le cuivre patiné est parfois utilisé dans des applications architecturales pour son apparence distinctive. Il convient de souligner que

l'approche thermodynamique à elle seule ne permet pas une explication complète des mécanismes de corrosion. Effectivement, cette approche néglige les réactions intermédiaires, qu'elles soient responsables de la formation d'entités stables ou instables, les processus d'adsorption et de désorption, les conséquences de la structure des produits de corrosion, et même les fluctuations locales du pH.



Figure 6. Formation de patine sur une conduite d'eau en cuivre

III.3.3 Effet de température

La température exerce une influence considérable sur le phénomène de corrosion de l'alliage cuivre-nickel. À des températures ambiantes, cet alliage présente une résistance à la corrosion, principalement en raison de la constitution spontanée d'une couche protectrice d'oxyde à sa surface. Toutefois, à des températures plus élevées, le processus de corrosion peut s'intensifier. Les réactions chimiques entre l'alliage et les agents corrosifs deviennent plus rapides et plus agressives à des températures plus élevées. Cela peut entraîner une croissance de la vitesse de corrosion et une détérioration plus rapide de l'alliage. De plus, les hautes températures peuvent également favoriser l'apparition de certains mécanismes de corrosion spécifiques, tels que la corrosion sous contrainte. Les contraintes thermiques associées aux variations de température peuvent provoquer la formation de fissures et de fractures dans l'alliage, augmentant ainsi sa susceptibilité à la corrosion sous contrainte [38,39]. Par conséquent, il devient essentiel d'intégrer la dimension de la température dans la conception et

l'application de l'alliage cuivre-nickel dans des environnements caractérisés par des températures élevées.

III.3.4 Effet de vitesse de l'écoulement

La vitesse de l'écoulement est un facteur critique à considérer dans la corrosion de l'alliage cupro-nickel. Lorsque le milieu corrosif circule à des vitesses élevées, il peut entraîner une augmentation de l'abrasion et de la turbulence à la surface de l'alliage. Cela peut provoquer une érosion des couches protectrices, exposant davantage de surface métallique à l'attaque corrosive et accélérant la corrosion globale de l'alliage. Lors d'une étude sur la corrosion-érosion des alliages de cuivre-nickel en environnement marin, Syrett [40] a révélé qu'en augmentant le débit d'écoulement, la vitesse de corrosion augmente progressivement jusqu'à un certain seuil, au-delà duquel elle s'accélère de manière marquée. Ce seuil de débit correspond au niveau de turbulence qui entraîne la destruction locale du film protecteur.

Par ailleurs, une évaluation du comportement cathodique de l'alliage Cu-30Ni a été conduite dans une solution de NaCl à une concentration de 3% en utilisant des méthodes électrochimiques [41]. Dans le cadre de cette étude, Benmessaoud et ses collaborateurs ont employé une électrode à disque rotatif et ont constaté une augmentation de la densité de courant de corrosion a augmenté proportionnellement à la vitesse de rotation de l'électrode. Ces observations suggèrent que la vitesse de rotation de l'électrode exerce un rôle de première importance dans l'intensité de la corrosion cathodique de l'alliage Cu-30Ni. Ces résultats soulignent ainsi l'importance fondamentale de la vitesse d'écoulement et de la vitesse de rotation dans le contexte de la corrosion de l'alliage cupro-nickel.

III.3.5 Effet de temps d'exposition

La durée d'exposition de l'alliage cupro-nickel à l'environnement corrosif peut également affecter son comportement à la corrosion. Une exposition prolongée peut entraîner une détérioration progressive de l'alliage.

Dans une recherche menée par Desanchez et al [42], la cinétique de corrosion des alliages de cuivre a été explorée en utilisant de l'eau de mer synthétique comme environnement. Les observations ont signalé une croissance de la résistance à la corrosion à mesure que le temps d'immersion augmente.

Avec l'écoulement du temps, la création d'une couche protectrice d'oxyde à la surface de l'alliage peut devenir plus stable et mieux développée, offrant une meilleure résistance aux

attaques corrosives. Souvent, on fait référence à la constitution d'un film passif. Pendant l'accroissement de la durée d'exposition, ce film passif s'épaissit et devient plus protecteur, entravant la pénétration des agents corrosifs et réduisant la vitesse de corrosion.

De plus, une exposition prolongée permet à l'alliage de subir certaines modifications au niveau de sa microstructure. Ces changements peuvent inclure la diffusion des éléments d'alliage, la précipitation de phases secondaires ou le développement de phases spécifiques résistantes à la corrosion. Ces altérations peuvent améliorer la résistance de l'alliage à la corrosion.

III.3.6 Eau de mer polluée

III.3.6.1 Le sulfate ferreux

Les ajouts d'ions ferreux sont couramment utilisés pour réduire la corrosion des alliages de Cu-Ni, soit par ajout direct de sulfate ferreux, soit au moyen d'une anode en fer alimentée, notamment dans les systèmes de refroidissement qui utilisent l'eau de mer.

Il est important de noter que les ions ferreux dans l'eau de mer sont très instables et peuvent se décomposer en aussi peu que trois minutes [43]. Par conséquent, le traitement est plus efficace lorsque les ajouts sont continus plutôt qu'intermittents. On a constaté que le traitement aux ions ferreux réduit les taux de corrosion des alliages de Cu-Ni dans des conditions polluées et non polluées. Cependant, il est particulièrement intéressant lorsque des sources sont illustrées dans l'eau de mer. À titre d'illustration, afin de promouvoir la formation initiale d'un revêtement protecteur de qualité lors de l'installation, un système peut être rempli initialement d'eau douce contenant 5 ppm de sulfate ferreux et laissé dans le système pendant un jour. Ensuite, le système peut être utilisé à des fins d'installation normales, mais la solution de sulfate ferreux (à une concentration de 5 ppm) doit être recirculée pendant 1 heure par jour pendant toute la période d'installation. Cette pratique est également utile lors du remplacement ou du renouvellement des systèmes [44].

III.3.6.2 Chloration

Le chlore est utilisé comme biocide efficace lorsqu'il est injecté en continue, avec pour objectif de maintenir une concentration résiduelle comprise entre 0,2 et 0,5 ppm au niveau de la plaque tubulaire de sortie d'un condenseur de centrale électrique [35]. Les tubes en Cu-Ni ont résistants à la chloration aux concentrations normalement requises pour contrôler le

biofouling. Cependant, une chloration excessive peut endommager les tubes en alliage de cuivre.

Il existe des preuves indiquant que, à des vitesses élevées, la chloration a pour effet d'augmenter le taux d'impact dans l'alliage 90-10, tandis que dans le 70-30, le taux est diminué [45]. Les figures 7 et 8 illustrent cet effet, montrant les courbes de niveau de chlore par rapport à l'attaque par impact dans le 90-10 et le 70-30, respectivement. Une vitesse d'impact de jet de 9 m/s a été utilisée. Toutefois, il est essentiel de noter que la vitesse de 9 m/s n'est généralement pas rencontrée ni recommandée pour les alliages Cu-Ni.

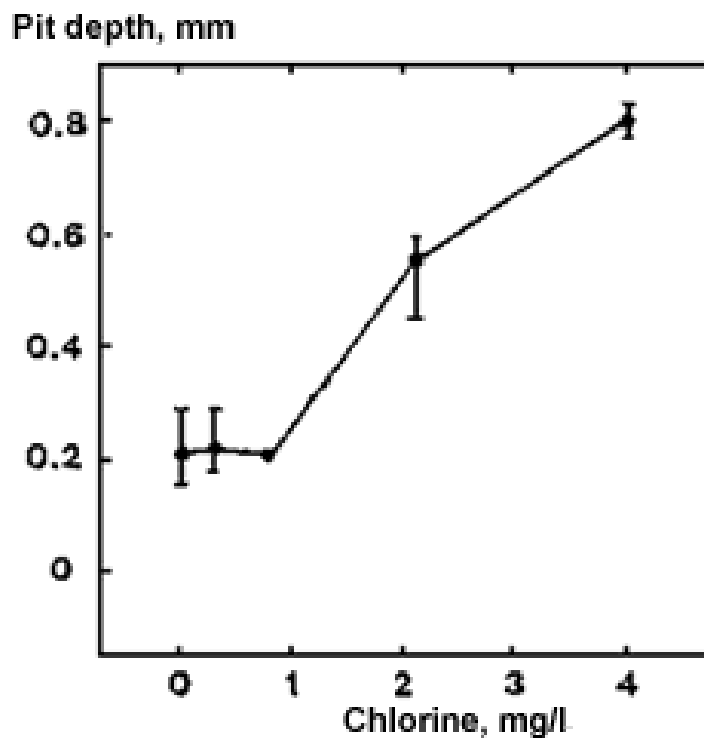


Figure 7. Profondeur de l'attaque par jet d'impingement en fonction du niveau de chlore pour un alliage Cu-Ni de composition 90-10 avec une vitesse de jet d'impingement de 9 m/s

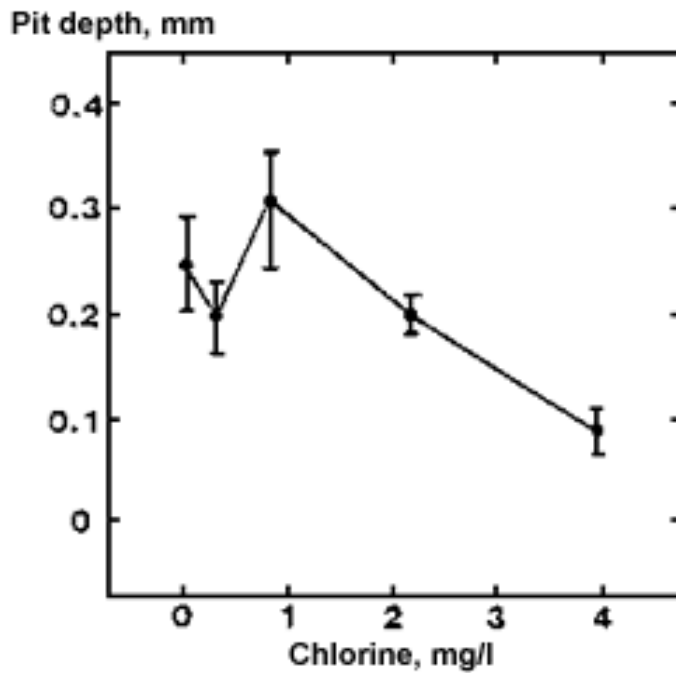


Figure 8. Profondeur de l'attaque par jet d'impingement en fonction du niveau de chlore pour un alliage Cu-Ni de composition 70-30 avec une vitesse de jet d'impingement de 9 m/s

III.3.7 Effet de l'état de surface

Les variations de l'état de surface, telles que la rugosité, la propreté et la présence de défauts ou d'impuretés, peuvent exercer une influence sur la création et la persistance du film d'oxyde à la surface de l'alliage. Cela peut affecter la réactivité de l'alliage face à l'environnement corrosif et potentiellement modifier la cinétique de corrosion. Plusieurs investigations ont exploré sur la variation de l'épaisseur du film d'oxyde sur les alliages cuivre-nickel. En général, la corrosion de ces alliages se manifeste par une augmentation du potentiel de corrosion, une densité de courant de passivation accrue et une diminution de la plage de passivation. Les alliages renfermant moins de 30% de nickel se comportent de manière similaire au cuivre pur. Cependant, dans le cas de l'alliage Cu-30Ni, le produit de corrosion déposé à la surface est principalement constitué de Ni(OH)_2 et Cu_2O [46–49]. Pryor et ses collègues ont observé que le composé principal de la couche de produit de corrosion est l'oxyde cuivreux Cu_2O [50]. Par ailleurs, la constitution de la couche de produit de corrosion peut varier en raison de la durée d'exposition à l'eau de mer, et elle peut contenir des composés tels que Cu(OH)_2 , CuCl_2 et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [51,52]. Eiselstein et ses collègues ont relevé que lors de la genèse des produits de corrosion à la surface de l'alliage Cu-10Ni en milieu marin, un film d'oxyde cuivreux se développe initialement. Une fois que ce film atteint la stabilité, la formation de Cu_2O cesse et une couche épaisse et poreuse composée de

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se forme. Ces résultats soulignent la complexité de l'évolution de la composition du film de corrosion sur les alliages cuivre-nickel, soulignant ainsi l'importance prendre en considération de ces variations pour comprendre le comportement de corrosion de ces alliages dans des environnements marins.

III.3.8 Effet de l'élément de l'alliage

Les alliages de cupronickel sont constitués de faibles quantités d'autres éléments, en particulier le fer. Des éléments tels que le manganèse, l'aluminium, le zinc, le plomb et le silicium sont aussi incorporés visent à renforcer diverses propriétés, notamment la résistance à la corrosion-érosion, la capacité de moulage, la résistance mécanique et la dureté. Des recherches approfondies ont dévoilé que la présence de fer exerce une influence positive sur la résistance à la corrosion de l'alliage 90Cu-10Ni [53,54].

Les alliages comprenant à la fois du fer et du nickel revêtent une considérable importance sur le plan commercial, car ces deux éléments influencent les propriétés des alliages et les interactions entre leurs phases. Le fer se dissout complètement dans la solution solide Cu-Ni, mais il peut précipiter lorsqu'il est soumis à une attaque par piqûres. Dans le cas de l'alliage Cu-Ni 90/10, il est généralement recommandé de maintenir une teneur en fer comprise entre 1 et 1,75%. L'ajout de nickel, à des concentrations appropriées, permet d'améliorer simultanément la résistance mécanique et la résistance à la corrosion, tout en préservant la ductilité. On outre, de faibles quantités de nickel sont utilisées dans des alliages corroyés, comme le cuivre-nickel-silicium et le cuivre-nickel-phosphore, qui offrent une judicieuse combinaison entre résistance mécanique et conductivité électrique. Les alliages de cuivre-nickel-étain récents contiennent des niveaux plus élevés de nickel et subissent un durcissement par décomposition spinodale

L'ajout de fer aux alliages cuivre-nickel revêt une importance cruciale pour renforcer leur résistance à la corrosion. Dans milieu marin, ces alliages forment un film protecteur principalement composé d'oxyde cuivreux, modifié par l'incorporation de nickel et de fer, ce qui entraîne une diminution des conductivités ionique et électronique [55]. Lors d'expériences de corrosion conduits par Efird [56] sur des alliages de cuivre avec différentes teneurs en nickel et en fer ont révélé que en l'absence de fer, la couche d'oxyde cuivreux formée présente un excès d'oxygène et une faible quantité de nickel. Lorsque du fer est présent, il a pour effet d'enrichir la couche en nickel. Ces études soulignent le rôle capital de l'ajout de fer dans les alliages cuivre-nickel, car il modifie la composition et les propriétés de la couche d'oxyde

générée. Ce facteur contribue à accroître la résistance à la corrosion de ces alliages dans des environnements marins.

Par ailleurs, l'analyse du diagramme de phases du système Cu-Ni permet de mieux appréhender les phases présentes dans l'alliage à diverses compositions et températures, et de quelle manière ces phases peuvent influencer la résistance à la corrosion de l'alliage cuivre-nickel. Cette connaissance s'avère précieuse pour évaluer comment les éléments d'alliage influent sur la corrosion de l'alliage cuivre-nickel au sein de divers milieux corrosifs.

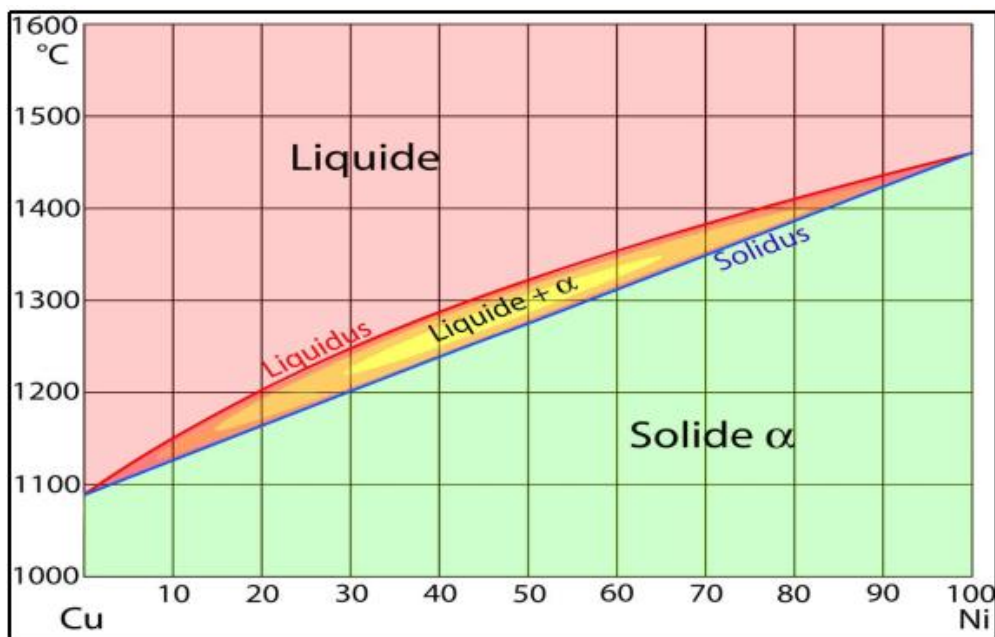


Figure 9. Diagramme de phase du système Cu-Ni

Dans cette représentation (Figure 9), nous pouvons observer trois zones de phases distinctes : la phase alpha, le liquide (L) et la phase alpha plus liquide ($\alpha+L$). Le liquide (L) est une solution homogène composée de cuivre et de nickel, tandis que la phase alpha représente une solution solide de substitution constituée d'atomes de cuivre et de nickel. La phase alpha présente une structure cristalline cubique à faces centrées.

En dessous d'une température d'environ 1080 °C, le cuivre et le nickel se dissolvent mutuellement de manière complète. Cette dissolution totale peut être expliquée par la similarité de leur structure cristalline cubique à faces centrées, de leur rayon atomique, de leur électronégativité et de leur valence. Le système cuivre-nickel est qualifié d'isomorphe en raison de cette solubilité complète dans les phases liquide et solide des deux composants. En ce qui concerne l'interface entre les phases, la ligne séparant les domaines de la phase liquide (L) et de la phase liquide + solide ($\alpha+L$) est appelée liquidus. Au-dessus de cette ligne, la

phase est entièrement liquide à toutes les températures et compositions. Entre les régions de la phase solide (α) et de la phase liquide + solide ($\alpha+L$), se situe le solidus, où seule la phase solide α est présente.

IV. Les inhibiteurs de corrosion

IV.1 Définition et classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion, substances chimiques utilisés pour prévenir la corrosion des métaux en présence d'un environnement corrosif. Leur action peut se déployer de diverses manières, que ce soit en formant un revêtement protecteur à la surface du métal, en altérant la composition chimique du milieu corrosif, ou en ralentissant les réactions électrochimiques responsables de la corrosion.

La définition d'un inhibiteur n'est pas unique, toutefois, l'Association Nationale des Ingénieurs de Corrosion aux Etats Unis (NACE) définit l'inhibiteur de corrosion comme étant **« Une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration »** [57] et selon la norme ISO 8044 : **« Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif »** [58].

Il est généralement requis qu'un inhibiteur possède certaines propriétés fondamentales pour répondre à son objectif.

- être sélectif : cela signifie qu'il doit agir spécifiquement sur le métal ou les alliages qu'il est censé protéger, sans affecter les autres matériaux en contact avec le milieu corrosif ;
- être efficace à faible concentration : il est important que l'inhibiteur soit efficace même à des concentrations très faibles, afin de réduire les coûts de traitement ;
- être stable : l'inhibiteur doit être stable dans le milieu corrosif et ne pas se dégrader rapidement ;
- être compatible avec le milieu : l'inhibiteur ne doit pas altérer les propriétés du milieu dans lequel il est utilisé, par exemple en perturbant les processus chimiques ou biologiques ;
- être en conformité avec les réglementations de sécurité sanitaire ;

- être facile à appliquer : l'inhibiteur doit être facile à intégrer dans le processus de fabrication ou de maintenance, sans nécessiter des équipements ou des procédures complexes [59].

Les inhibiteurs peuvent être catégorisés en fonction leur nature, le mécanisme d'action, et le domaine d'application, cette classification étant illustrée dans la Figure 10.

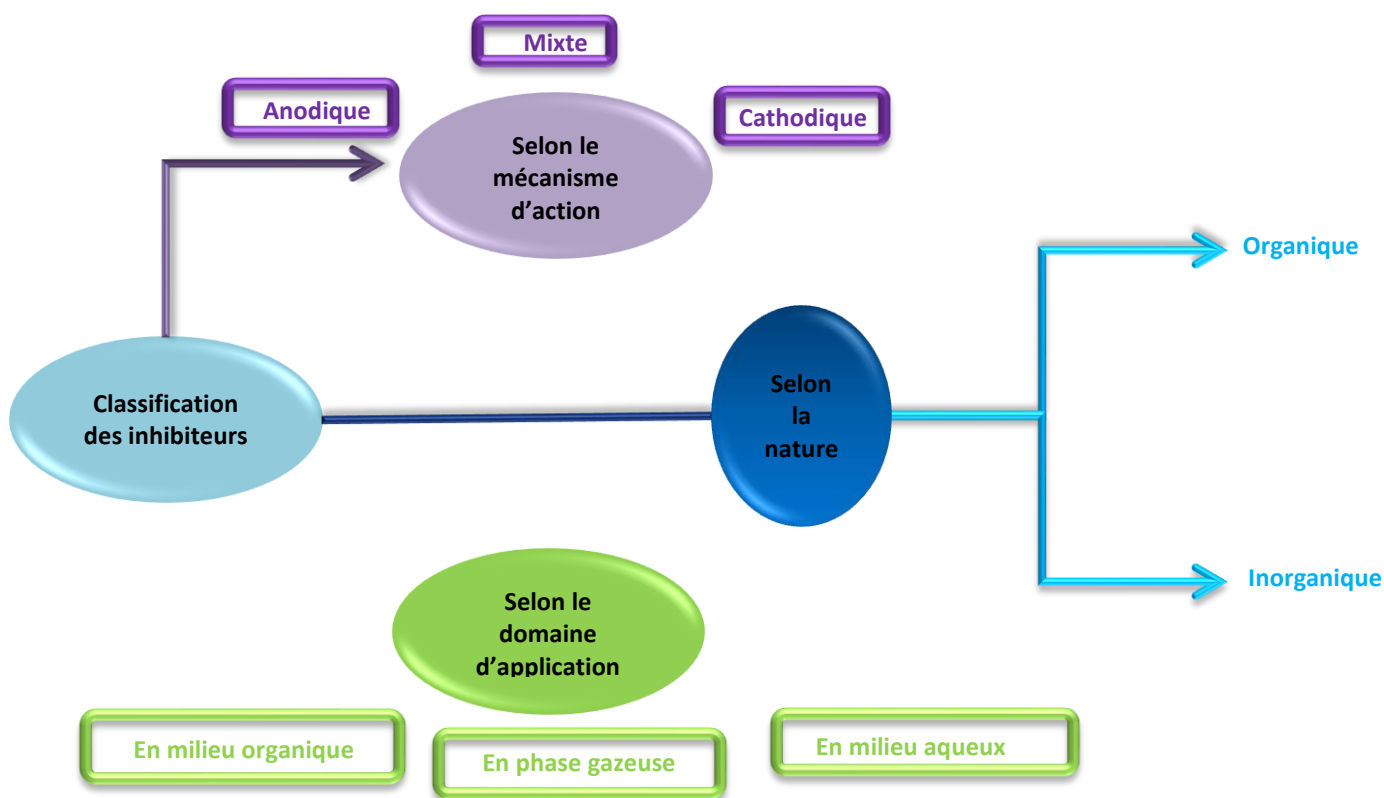


Figure 10. Classification des inhibiteurs de corrosion

IV.1.1 Selon la nature

IV.1.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques se révèlent particulièrement efficaces dans la prévention de la corrosion, attribuable à la présence d'un groupe fonctionnel polaire au sein de leur structure moléculaire. Ce groupe est caractérisé par sa forte affinité pour l'adsorption à la surface du métal ou sa réaction avec les éléments corrosifs, formant ainsi une couche protectrice. Les composés organiques qui contiennent des hétéro-atomes tels que l'oxygène (amines, amides, imidazoles, triazoles...), l'azote l'oxygène (alcools, acétyléniques, carboxylates,

oxadiazoles ...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) et le phosphore (phosphonates) présentent une efficacité d'inhibition de la corrosion qui suit la tendance $O < N < S < P$, en corrélation avec

le caractère électronégatif des atomes impliqués. Les composés organiques qui contiennent des multiples liaisons dans leur structure moléculaire, ont une meilleure efficacité inhibitrice par rapport à ceux ne contenant que des atomes d'azote et de soufre. La caractéristique structurale essentielle réside dans la présence d'une seule paire d'électrons au sein de ces hétéroatomes, ce qui facilite l'adhérence de ces molécules à la surface métallique [60].

IV.1.1.2 Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques consistent en composés minéraux couramment employés pour prévenir la corrosion des métaux. Ils sont souvent utilisés dans des environnements alcalins ou neutres, et parfois dans des environnements acides. Les inhibiteurs minéraux sont solubles dans la solution et se dissocient en anions ou cations pour garantir une bonne efficacité d'inhibition. Parmi les inhibiteurs minéraux les plus importants, on trouve les silicates, les phosphates, les chromates et les molybdates. Les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} sont souvent utilisés comme cations inhibiteurs. Certains inhibiteurs minéraux peuvent également former des sels insolubles avec certains anions, comme les hydroxydes. Du fait de leur toxicité, l'utilisation des inhibiteurs inorganiques est de plus en plus restreinte, limitant ainsi leur application à certains systèmes en circuit fermé [61,62].

IV.1.2 Mécanisme d'action électrochimique

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être regroupés selon leur mécanisme d'action électrochimique. En général, ils peuvent agir en tant qu'agents cathodiques, anodiques ou mixtes.

IV.1.2.1 Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques interviennent en fournissant des électrons pour réduire les réactions cathodiques, réduisant ainsi le taux de corrosion. Ils opèrent en modifiant le potentiel de corrosion pour le faire dévier vers des valeurs moins nobles, tout en obstruant simultanément les sites cathodiques. Ces inhibiteurs peuvent être constitués de composés organiques tels que les amines, les azoles, les thiols et les imidazolines (Figure 11) [63].

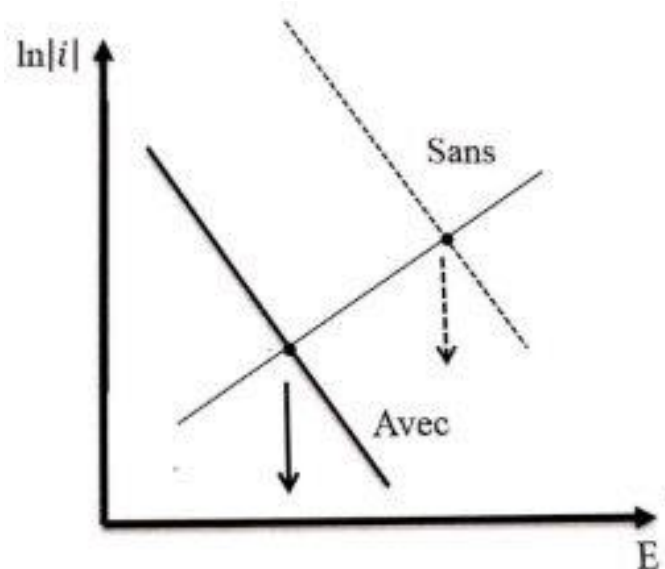


Figure 11. Action d'un inhibiteur cathodique

IV.1.2.2 Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques opèrent en obstruant les sites actifs à la surface métallique, empêchant ainsi le déroulement de la réaction anodique. Ces composés peuvent comprendre des éléments inorganiques comme les chromates, les phosphates et les nitrates. Le mécanisme d'action vise à accroître le potentiel de corrosion du matériau, cela encourage la constitution d'une couche de protection passive à la surface de l'anode (Figure 12) [64].

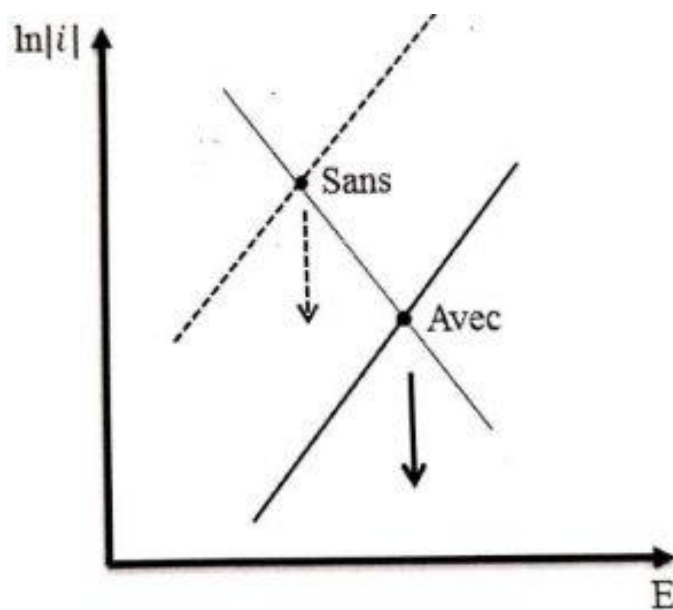


Figure 12. Action d'un inhibiteur anodique

IV.1.2.3 Les inhibiteurs mixte

Les inhibiteurs mixtes ont une action cathodique et anodique simultanée et sont souvent considérés comme les plus efficaces. Ils ont une influence sur les réactions anodiques et cathodiques en ralentissant leur vitesse sans causer de grandes variations dans le potentiel de corrosion. Ils peuvent inclure des composés organiques et inorganiques tels que les azoles, les thiols, les silicates et les molybdates (Figure 13).

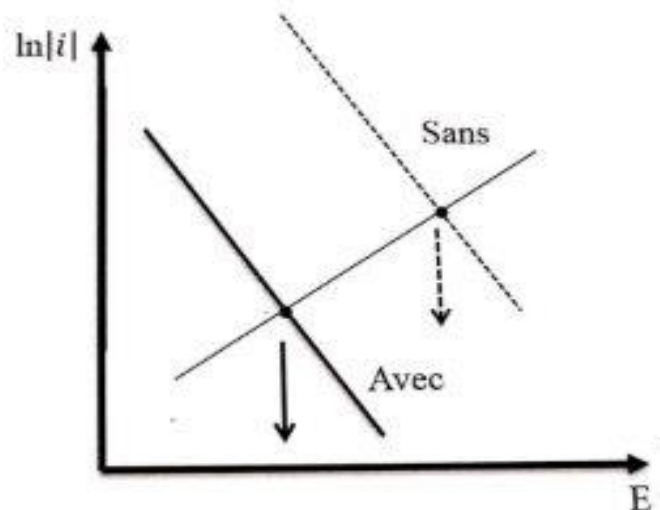


Figure 13. Action d'un inhibiteur mixte

IV.1.3 Selon leur domaine d'application

La classification des inhibiteurs de corrosion peut se faire en se basant sur leur champ d'application, englobant ainsi :

- Les inhibiteurs adaptés aux environnements acides, destinés à prévenir la corrosion de l'acier lors de procédés acides. Ces inhibiteurs se composent de molécules organiques qui adhèrent à la surface du métal, engendrant ainsi une décélération de la vitesse de corrosion ;
- Les inhibiteurs pour milieu neutre, principalement conçus pour contrer la corrosion due à la présence d'oxygène dissous. L'inhibition cathodique vise à empêcher l'oxygène d'accéder à la surface du métal, tandis que l'inhibition anodique vise à rendre le métal passif en réduisant la vitesse de la réaction anodique ;
- Les inhibiteurs en phase gazeuse, couramment déployés pour la conservation temporaire d'articles emballés lors de leur stockage et de leur transport. Ces inhibiteurs sont habituellement des composés organiques à forte pression de vapeur, incluant

certaines amines, qui se fixent à la surface du métal, créant une barrière défensive contre la corrosion atmosphérique.

IV.1.4 Inhibition par adsorption

Le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs organiques contre la corrosion consiste à former un revêtement protecteur à la surface des alliages de cupro-nickel. Ce revêtement opère tel une barrière, prévenant ainsi la survenue ultérieure de corrosion [65]. La formation du film peut se produire par physisorption ou chimisorption, en fonction des propriétés spécifiques de la molécule d'inhibiteur et de la surface de l'alliage de cuivre.

IV.1.4.1 Physisorption

L'adsorption physique des inhibiteurs se caractérise par la préservation de l'identité des molécules adsorbées, un aspect qui peut varier en fonction de la structure chimique de l'inhibiteur et des propriétés de surface du cupro-nickel [66]. Trois types de liaisons peuvent être distingués dans ce type d'adsorption.

- Les interactions de Van der Waals, une constante dans ce contexte, se définissent par des énergies de liaison faibles, généralement inférieures à -20 kJ.mol^{-1} . Elles sont le produit des variations dans la densité électronique des atomes ou des molécules, engendrant des dipôles temporaires suscitant des moments dipolaires dans les molécules avoisinantes et générant ainsi une attraction mutuelle ;
- Il est possible que des liaisons polaires se forment entre l'inhibiteur et la surface chargée en cuivre. La résistance de ces liaisons repose sur la densité de charge de surface et la polarisabilité de l'inhibiteur ;
- Des liaisons hydrogène peuvent se former entre la molécule d'inhibiteur et la surface de cuivre, spécifiquement avec les atomes qui possèdent des paires d'électrons libres, tels que N, O et P. Ces liaisons naissent de l'attraction d'un atome d'hydrogène portant une charge partielle positive (le donneur de liaison hydrogène) envers un atome électronégatif (l'accepteur de liaison hydrogène) [67].

Dans l'ensemble, l'adsorption physique est un processus réversible, et la force d'adsorption est généralement plus faible que celle de l'adsorption chimique.

IV.1.4.2 Chimisorption

L'adsorption chimique également désignée sous le terme de chimisorption, est un processus au cours duquel une réaction chimique s'opère entre les sites actifs du métal et l'inhibiteur, provoquant ainsi un transfert ou une redistribution de charges. Il a été observé que l'adsorption et l'inhibition augmentent avec la température [68]. La chimisorption présente une efficacité d'inhibition plus élevée que la physisorption. Elle se produit lorsque les molécules d'inhibiteur, qui possèdent des centres actifs tels que N, S, P ou O, partagent des électrons avec la surface métallique, formant ainsi des liaisons chimiques covalentes très fortes [69]. Cette forme d'adsorption est permanente et présente une spécificité envers chaque métal. La capacité d'adsorption est généralement plus élevée lorsque les électrons des atomes donneurs sont moins fortement liés, ce qui signifie que les atomes fonctionnels ont une propension à former des liaisons plus résistantes avec la surface métallique. Cela renforce l'efficacité des inhibiteurs [70].

De plus, il est possible que les deux types d'adsorption, physisorption et chimisorption, se produisent simultanément sur la même surface métallique. Un point important à noter est que l'élévation de la température peut provoquer la libération des molécules inhibitrices qui étaient adsorbées à la surface métallique. Figure 14 illustre les deux types d'adsorption en fonction de la nature des forces impliquées.

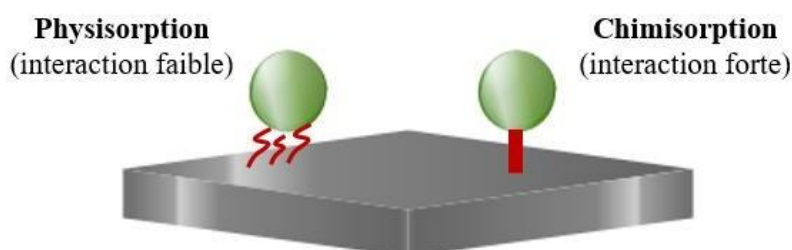
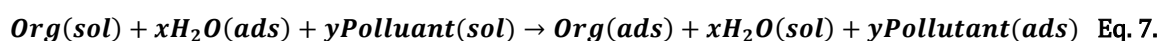


Figure 14. Schéma illustratif des mécanismes d'adsorption

IV.1.4.3 Inhibition par effet synergique

Certaines recherches suggèrent que l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur pourrait résulter d'un effet synergique avec d'autres composés présents dans une solution de NaCl à 3%, tels que l'oxygène dissous ou les polluants.

Dans ces cas, le mécanisme d'inhibition peut impliquer une combinaison des mécanismes mentionnés précédemment, ainsi que des interactions supplémentaires avec les espèces concurrentes présentes, cherchant à s'adsorber aux mêmes sites à la surface du métal que les molécules inhibitrices. Ainsi, l'efficacité de ces inhibiteurs en tant qu'inhibiteurs de corrosion dépend non seulement de leur structure chimique, mais aussi des conditions environnementales dans lesquelles ils sont utilisés. L'équation suivante illustre l'adsorption d'une molécule organique à la surface d'un alliage de cuivre en présence d'eau et de polluants [71]:



La réaction de l'adsorption d'une molécule organique (Org) à la surface se produit en présence de molécules d'eau (H₂O) en solution. L'indice "sol" désigne que ces espèces se trouvent en phase liquide, tandis que "ads" indique leur adsorption à la surface du matériau. L'équation met en évidence que l'adsorption de la molécule organique (Org) à la surface peut se produire en présence simultanée d'eau et de polluants. La molécule organique a la capacité de repousser certaines des molécules d'eau déjà adsorbées à la surface, et elle peut également rivaliser avec les agents polluants pour les sites d'adsorption accessibles. Il est important de noter que la nature et l'intensité de cette compétition peuvent fluctuer en fonction des conditions spécifiques et des caractéristiques du système en question [72].

IV.1.5 Efficacité inhibitrice des films protecteurs formés

Indépendamment du mécanisme d'action précis de l'inhibiteur de corrosion, son efficacité globale se révèle d'une importance capitale pour stopper le processus de corrosion en modérant la vitesse à laquelle il survient. Cette efficacité peut être mesurée en termes de capacité de l'inhibiteur à réduire la vitesse de corrosion, généralement au moyen d'équations dédiées qui mesurent son pouvoir protecteur.

$$\text{EI}\% = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad \text{Eq. 8.}$$

IV.1.6 Les isothermes d'adsorption

L'emploi de modèles d'isothermes d'adsorption est une approche puissante pour approfondir notre compréhension de l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique [73].

Ces modèles fournissent des informations précieuses sur le processus d'adsorption, y compris des paramètres tels que la valeur standard de l'énergie libre d'adsorption, sa corrélation avec la couverture de surface, les caractéristiques de la couche adsorbée à l'interface métal/électrolyte, et les interactions entre les molécules adsorbées et les atomes de surface métallique. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption existent, mais les isothermes de Langmuir, de Temkin et de Frumkin sont parmi les plus largement utilisés [74]. Dans les prochains paragraphes, nous donnerons une brève description de ces isothermes tout en expliquant les conditions requises pour leur validité dans ce contexte particulier.

IV.1.6.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, largement utilisé, décrit le comportement d'adsorption des solutés sur les surfaces solides. Ce modèle repose sur l'idée que le processus d'adsorption s'opère en formant une monocouche de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant [75]. Le modèle de Langmuir postule une surface d'adsorbant homogène avec des molécules qui interagissent via un nombre limité de sites. Lorsque les adsorbants ont des enthalpies et des énergies libres d'adsorption similaires, la tendance à l'adsorption est équivalente pour tous les sites disponibles [76,77]. Afin de déterminer les valeurs de couverture de surface, les données expérimentales peuvent être comparées au modèle proposé pour l'isotherme d'adsorption. L'expression de l'isotherme de Langmuir se présente de la manière suivante :

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad \text{Eq. 9.}$$

En revanche, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad \text{Eq. 10.}$$

À l'équilibre, les deux vitesses se compensent, devenant égales

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad \text{Eq. 11.}$$

Cela conduit à l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = C_{inh} \quad \text{Eq. 12.}$$

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad \text{Eq. 13.}$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption

IV.1.6.2 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin se profile comme un modèle largement employé pour caractériser l'adsorption des solutés sur les surfaces solides. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, il postule que la variation de la chaleur d'adsorption pour toutes les molécules dans la couche décroît de manière linéaire avec l'accroissement de la couverture du fait des interactions entre les molécules adsorbées [78]. De plus, l'isotherme de Temkin postule que l'énergie d'adsorption décroît logarithmiquement avec la couverture de surface, suggérant que la saturation de la surface se produit plus lentement que ce que prévoit l'isotherme de Langmuir [79]. L'isotherme de Temkin peut être exprimé par l'équation 2 et a été trouvé pour bien correspondre aux données expérimentales dans de nombreux cas.

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{Eq. 14.}$$

Avec a : une constante d'interaction entre les molécules adsorbées et C_{inh} désigne la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

IV.1.6.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin constitue un modèle précieux pour décrire le comportement des solutés lors de leur adsorption sur les surfaces, en prenant en considérant les interactions entre les molécules adsorbées à la surface. En accord avec ce modèle, l'énergie d'adsorption de chaque molécule est influencée par les molécules voisines déjà adsorbées à la surface. La constante d'équilibre d'adsorption de Frumkin quantifie le niveau d'interaction entre les molécules adsorbées [80,81].

Ce modèle d'adsorption peut être mathématiquement représenté par l'équation 3 :

$$\ln[\theta/(\theta - 1)C_{inh}] = \ln K + 2a\theta \quad \text{Eq. 15.}$$

a : est le paramètre d'interaction latérale décrivant l'interaction dans la couche adsorbée, si la valeur de " a " est positive, cela implique que les interactions entre deux espèces en surface ont une nature attrayante. En revanche, si " a " est négatif, cela suggère des interactions répulsives entre ces espèces. Lorsque " a " est proche de zéro, l'isotherme de Frumkin présente des similitudes avec l'isotherme de Langmuir. Il peut être ardu de cerner de manière précise le type d'isotherme qui correspond au comportement d'un inhibiteur dans un système donné. Cependant, de nombreuses études ont conclu que le modèle de Langmuir est généralement le plus approprié pour décrire l'adsorption des inhibiteurs à la surface métallique. Pour apprécier la pertinence de ce modèle, divers paramètres statistiques sont calculés, parmi lesquels le coefficient de détermination (R^2) est couramment mis à contribution.

IV.1.7 Energie d'adsorption

Pour construire des isothermes d'adsorption efficaces, la couverture de surface (θ) requise peut être calculée à l'aide de l'efficacité d'inhibition de la corrosion obtenue à partir des données de l'EIS. L'énergie d'adsorption est un paramètre important déterminé à partir des modèles d'adsorption, et la constante d'équilibre d'adsorption est déduite en analysant soit l'interception, soit la pente des droites sur différents graphiques [82]. L'équation 15 relie l'énergie libre d'adsorption à la constante d'équilibre d'adsorption :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,55 K_{ads}) \quad \text{Eq. 16.}$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température en kelvins, et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption. L'énergie libre d'adsorption mesure la force avec laquelle une molécule est attirée par une surface. Si l'énergie libre d'adsorption est inférieure à -20 Kj/mol, il s'agit d'une adsorption physique, ce qui signifie que l'attraction est faible. Cependant, si l'énergie libre d'adsorption est plus négative que -40 Kj/mol, cela signifie que l'attraction est beaucoup plus forte et est appelée adsorption chimique. Lorsque l'énergie libre d'adsorption se situe entre -20 Kj/mol et -40 Kj/mol, cela indique un processus d'adsorption mixte, à la fois physique et chimique [83].

IV.2 Analyse de l'efficacité des inhibiteurs contre la corrosion du cupronickel en milieu chlorure neutre

Les inhibiteurs de corrosion utilisés pour protéger le cupro-nickel dans des environnements contenant du chlorure de sodium (NaCl 3%) pollué et non pollué, sont principalement des composés organiques, notamment des azoles. Cette classe d'inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses études, avec une abondance d'articles, de revues, de thèses, d'ouvrages et de brevets se penchant sur leur efficacité dans la prévention de la corrosion du cuivre.

Au cours d'une recherche menée par Gaber et al. [11] la corrosion des alliages cupro-nickel (Cu-30Ni et Cu-10Ni) dans des solutions salines à température ambiante. La corrosion est initiée par des espèces corrosives telles que les ions chlorure (Cl^-), provoquant une dissolution sélective du nickel (Ni) et la formation de piqûres corrosives. Il est pertinent de souligner que l'alliage Cu-10Ni se révèle plus susceptible à la corrosion que l'alliage Cu-30Ni. Toutefois, au fil du temps, on observe une réduction à la fois de la corrosion par piqûres et de la corrosion générale. Les tests électrochimiques et spectroscopiques ont corroboré ces constatations, mettant en évidence des résistances de surface et de polarisation plus élevées dans la solution saline (NaCl). Cela suggère que l'alliage Cu-10Ni est davantage sujet à la corrosion que l'alliage Cu-30Ni.

L'influence de 1,2,3-benzotriazole (BTAH) sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-Ni (90/10) dans de l'eau de mer non polluée et polluée par 10 ppm d'ions sulfure a été investiguée par Appa Rao et al. [84]. L'étude de la polarisation a permis de conclure que le BTAH fonctionne comme un inhibiteur à action mixte. Les études d'impédance de polarisation et les analyses de perte de poids ont montré que l'efficacité inhibitrice du BTAH varie entre 99,97 % et 99,30 % selon les conditions. Les analyses de surface à l'aide de XPS et SEM-EDX ont corroboré la création d'un revêtement protecteur composé de BTAH à la surface de l'alliage. Dans une autre étude, les mêmes chercheurs [85] ont évalué l'efficacité de l'inhibiteur 5-(3-aminophényl) tétrazole (APT) pour prévenir la corrosion de l'alliage Cu-Ni (90-10) dans de l'eau de mer synthétique propre et dans un environnement pollué par 10 ppm d'ions sulfure . Leurs résultats semblent que l'APT exerce son influence sur les deux processus cathodique et anodique. L'efficacité inhibitrice, évaluée à l'aide de mesures électrochimiques, augmente proportionnellement à la concentration en APT et à la durée d'immersion. Des études au microscope électronique à balayage couplé à une analyse par spectrométrie d'énergie X

(MEB-EDX) ont révélé la présence d'un revêtement protecteur constitué d'APT, solidement lié sur la surface de l'alliage.

Le Bitriazole (BiTA) a été relativement peu exploré en tant que composé inhibiteur de la corrosion pour le cuivre et ses alliages [86]. Es-salah et al. ont entrepris une étude électrochimique pour évaluer l'impact du Bitriazole en qualité qu'agent inhibiteur de la corrosion sur l'alliage Cu-30Ni. Leurs investigations ont été menées dans une solution de 3% de NaCl, explorant à la avec et sans la présence de sulfures [87]. L'étude a mis en lumière l'exceptionnelle capacité de ce composé, qui a atteint un taux d'inhibition de près de 94% à une concentration de 10^{-3} M dans un environnement non pollué. Lorsque des sulfures sont présents, cette efficacité atteint 98%. Une étude similaire, mais en remplaçant les ions sulfures par de l'ammoniac, a été réalisée sur le même alliage. Les résultats ont souligné que le Bitriazole (BiTA) perturbe les processus cathodiques et anodiques à l'interface de l'alliage Cu-30Ni et de l'électrolyte, favorisant ainsi l'élaboration d'un film inhibiteur à la surface de l'alliage. Par ailleurs, soulignons que l'efficacité d'inhibition calculée a manifesté une élévation proportionnelle à la concentration de BiTA et à la durée d'immersion.

Allam et al [88] ont conduit une analyse de l'impact du benzotriazole (BTA) sous le statut d'agent inhibiteur de la corrosion pour l'alliage Cu-10Ni dans une solution de NaCl, propre et contaminée par des ions sulfures, il a été constaté qu'une concentration de 2 ppm d'ions sulfures réduisait l'efficacité inhibitrice du BTA, comme l'indiquait la mesure de la perte de poids. Cependant, en présence d'une concentration élevée de BTA, les investigations par diffraction des rayons X n'ont montré aucune trace de sulfure de cuivre dans le film de produits de corrosion lors de l'examen métallographique. Aussi, cet examen a montré un faible niveau de corrosion. Dans des études ultérieures [89,90] ont observé que, dans une solution de 3,4 % de NaCl polluée par 2 ppm d'ions sulfure, une concentration de 10^{-4} M de BTA favorise la corrosion localisée de l'alliage Cu10Ni. Cependant, une concentration de $\text{BTA} \geq 5 \times 10^{-4}$ M inhibe la réaction de corrosion, que ce soit dans une solution NaCl propre ou polluée par les ions sulfure.

Chieb et al. [91] ont découvert que le MATA avait une bonne efficacité d'inhibition pour le Monel dans une solution de NaCl à 3%. Le MATA était hautement soluble dans les milieux corrosifs et inhibait efficacement la surface du métal grâce à son groupe NH_2 et son radical CH_3 . La concentration optimale était de 60 ppm, avec des efficacités d'inhibition de 95% pour la WL, 96,7% pour la PDP et 96,3% pour l'EIS. L'inhibiteur réduisait également la dissolution

du cuivre et du nickel, contrôlant la dénickélation du Monel. Le rapport nickel/cuivre dans la solution indiquait une croissance contrôlée du film et une dissolution de l'alliage par diffusion.

Es-salah et al. [92] ont porté sur l'impact de l'ammoniac dans l'environnement corrosif de l'alliage Cu30Ni. Les données recueillies ont suggéré qu'en présence d'ammoniac, la corrosion de l'alliage était notablement accélérée. L'examen des courbes de polarisation a dévoilé que le bitriazole influençait les deux processus cathodiques et anodiques survenant à l'interface entre l'alliage et l'électrolyte. Par ailleurs, les analyses d'impédance électrochimique ont révélé que le bitriazole fonctionnait en instaurant un revêtement inhibiteur à la surface de l'alliage Cu-30Ni.

Au cours de leur recherche, Benmessaoud et al. [41] ont entrepris une investigation pour évaluer et comparer l'efficacité de divers inhibiteurs sur le processus de corrosion d'un alliage dans une solution de NaCl à 3% en présence d'ammoniac. Leurs conclusions ont souligné l'impact significatif de l'ATA et du BITA sur les réactions anodiques et cathodiques, présentant des efficacités d'inhibition de 96% et 94% respectivement, telles que déterminées par l'EIS. De plus, les inhibiteurs ont supprimé la réaction d'évolution de l'oxygène et réduit la réaction d'évolution de l'hydrogène d'au moins un ordre de grandeur avec l'ajout de 1 mM d'inhibiteur. Cette étude suggère qu'en utilisant uniquement l'un de ces inhibiteurs, il est possible d'assurer une protection significative de l'alliage dans un environnement corrosif. Les mêmes auteurs ont étudié [93] l'efficacité inhibitrice du 2-Mercaptobenzimidazole pour la corrosion du Cu-30Ni dans NaCl 3% pollué et non pollué par des ions sulfures. Toutes les mesures ont démontré que le 2-Mercaptobenzimidazole présente d'excellentes propriétés d'inhibition pour la corrosion du Cu-30Ni dans NaCl 3% pollué et non pollué. Les mesures de perte de poids indiquent une augmentation de l'efficacité d'inhibition proportionnelle à la concentration de 2-MBI, atteignant ses niveaux les plus élevés à une concentration de 1 mM. Dans les deux solutions corrosives, les mesures de polarisation potentiodynamique ont mis en évidence l'action inhibitrice de 2-MBI dans la réduction des processus de corrosion, tant cathodiques qu'anodiques, de l'alliage, avec une efficacité d'inhibition atteignant 96% et 99%. Les mesures d'impédance électrochimique (EIS) suggèrent également que l'inhibiteur renforce la résistance au transfert de charge, avec son efficacité inhibitrice étroitement associée à la formation d'un revêtement mince en surface.

Laachach et al ont [94] exploré l'impact de l'ATA sur la corrosion de l'alliage Cu-30Ni a été examiné dans des solutions de NaCl à 3%, à la fois non polluées et polluées par des ions

sulfures et de l'ammoniac. Dans les solutions de NaCl à 3% non polluées et polluées par les ions sulfures, il a été observé que les sulfures accélèrent la corrosion de l'alliage. Cependant, l'ajout d'ATA à une concentration de 10^{-4} M a eu pour effet d'inhiber les processus de corrosion anodique et cathodique en favorisant l'élaboration d'une couche extrêmement mince à la surface du matériau. L'efficacité inhibitrice a révélée plus élevée en présence d'ions sulfures. Par ailleurs, dans une autre étude [95], lorsque l'alliage Cu-30Ni était exposé à NaCl 3% contenant de l'ammoniac en présence d'ATA, nous avons constaté que l'ATA supprimait complètement le pic de courant observé pendant la transition actif-passif en son absence. De plus, l'efficacité de l'ATA augmentait avec la durée d'immersion.

Au cours de l'étude menée par Errili et al. [96], le bis-MBI a été exploré comme agent inhibiteur de la corrosion pour l'alliage Cu-30Ni. Les courbes de polarisation ont clairement démontré que le bis-MBI exerce une action inhibitrice mixte, influant sur les processus cathodiques et anodiques. L'interaction de l'inhibiteur avec la surface métallique se manifeste principalement de manière physique. Les techniques électrochimiques attestent de l'efficacité du bis-MBI en tant qu'inhibiteur de premier plan dans la lutte contre la corrosion du Cu-30Ni, et les résultats sur son pouvoir inhibiteur le corroborent. Les résultats des mesures d'efficacité inhibitrice, qu'elles soient stationnaires ou non stationnaires, sont comparables. Cette efficacité augmente avec la concentration en bis-MBI et la durée d'immersion, atteignant une valeur maximale de 97,72 % à la concentration optimale de 1 mM.

Hamida [97] visait à explorer l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'alliage Cu-10Ni dans une solution NaCl 0,5 M à température ambiante. Elle s'est particulièrement penchée sur l'impact de l'introduction de NALCO, un inhibiteur à base d'amines, à diverses concentrations, tout en examinant les variations de performance en son absence. La réalisation de cette étude a impliqué l'utilisation des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. Les résultats de la recherche ont clairement montré l'intégration de l'inhibiteur NALCO, qui a induit des transformations dans les propriétés de l'interface entre Cu-10Ni et la solution de NaCl 0,5 M à pH 7,25. Les trois procédés électrochimiques ont démontré que le NALCO est un inhibiteur efficace pour l'alliage, en particulier à une concentration de 35 ppm. Des investigations de surface, menées à l'aide de la spectrométrie d'énergie X (EDX), ont apporté la confirmation de la création d'une couche protectrice à la surface de l'alliage. Ces constatations suggèrent une application prometteuse de cet inhibiteur dans les systèmes de refroidissement employant l'eau de mer comme fluide de refroidissement.

Badawy et al [98] ont mené une étude pour évaluer la corrosion et les comportements de passivation de deux alliages, le Cu-5Ni et le Cu-65Ni, dans une solution de 0,25 M Na_2SO_4 + 0,05 M H_2SO_4 à pH=2. Les données suggèrent que l'efficacité dans la lutte contre la corrosion de ces deux alliages est intrinsèquement liée à la teneur en nickel et aux propriétés de l'acide aminé en question. Ils ont constaté que les molécules non ramifiées à longue chaîne sont plus efficaces dans l'inhibition de la corrosion. D'autre part, important de noter que l'adsorption des acides aminés à la surface dans des environnements acides est significativement potentialisée en présence de faibles concentrations (0,1 mM) d'ions iodure. Les alliages avec une teneur accrue en nickel ont présenté des couches d'adsorption plus épaisses et plus robustes. Dans une étude subséquente [99], les mêmes auteurs ont exploré l'inhibition de la corrosion des mêmes alliages en ayant recours aux mêmes inhibiteurs, mais dans une solution NaCl. Cette recherche a clairement démontré que l'incorporation de faibles concentrations d'acides aminés naturels, notamment de la glycine à 0,1 mM, à la solution corrosive a inhibé efficacement la corrosion des alliages Cu-Ni. Notamment, l'acide aminé a agi comme un inhibiteur très efficace pour les alliages à faible teneur en nickel, montrant une efficacité inhibitrice d'environ 85%. Le mécanisme de protection contre la corrosion s'appuie sur l'adsorption des acides aminés aux sites actifs de corrosion, ainsi que sur la constitution d'une couche tridimensionnelle de produits de corrosion à la surface de l'alliage. La cystéine, en raison de ses deux centres d'adsorption, adhère au modèle d'adsorption de Langmuir et se démarque comme l'inhibiteur de corrosion optimal pour l'alliage Cu-5Ni. L'énergie libre d'adsorption estimée de la cystéine sur le Cu-5Ni ($-37,81 \text{ kJ mol}^{-1}$) reflète une adsorption physique significative de l'inhibiteur à la surface de l'alliage.

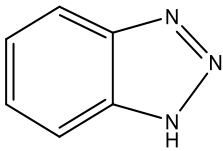
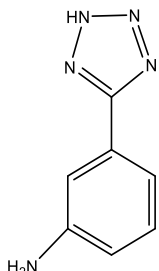
Zhu et al [10] ont mené une étude utilisant des techniques d'impédance électrochimique (EIS) et des courbes de polarisation potentiodynamique (PDP) pour examiner l'impact de différents teneurs en Mn sur la résistance à la corrosion de l'alliage cupro-nickel 90/10 dans une solution de NaCl à 3,5 % pendant 30 jours. Les résultats suggèrent que l'addition judicieuse de manganèse à l'alliage Cu-Ni 90/10 peut engendrer une modification de sa résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion a manifesté un progrès initial avant de montrer une diminution, qui a ensuite été suivie par une diminution.

L'échantillon contenant une addition de 0,87 % de Mn a présenté excellente résistance à la corrosion. Dans l'échantillon en question, le film de produit de corrosion était plus complet, sans fissures apparentes, et la force de liaison du produit de corrosion était plus élevée. L'ajout

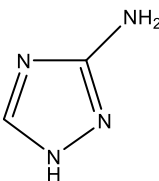
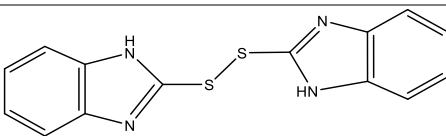
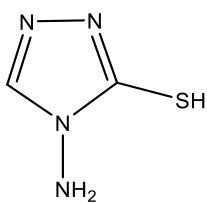
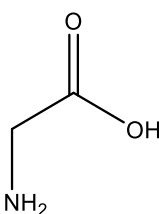
de Mn favorise le remplissage des lacunes cationiques par le Ni et génère davantage de NiO, renforçant ainsi la stabilité du film de produit de corrosion.

Benmessaoud et al. [100] ont entrepris une investigation électrochimique visant à évaluer l'impact de l'inhibiteur MBI comme un inhibiteur efficace contre la corrosion de l'alliage Cu-30Ni. Cette étude s'est déroulée dans un environnement contenant une solution de NaCl à 3 %, polluée par l'existence d'ammoniac, à un pH de 9,25. Les courbes de polarisation ont révélé que l'effet inhibiteur de ce composé se traduisait par une nette réduction des valeurs de densité de courant cathodique et anodique, en particulier à proximité du potentiel de corrosion. L'effet inhibiteur du MBI était particulièrement remarquable lorsque sa concentration dépassait 0,1 mM. Ces résultats ont été renforcés par des essais d'impédance, où l'introduction de l'inhibiteur a engendré un accroissement de la résistance et une nette réduction de la valeur de la capacité de l'interface électrochimique. L'efficacité de l'inhibition de ce composé dépend de sa concentration. Le tableau 2 ci-dessous résume la liste des azoles qui ont été étudiés pour évaluer leur efficacité dans la prévention de la corrosion du cupronickel en milieu chlorure neutre.

Tableau 2. Liste des azoles utilisés pour la protection du cupro-nickel en milieu chlorure neutre pollué et non pollué

Structure chimique	Système	Concen. optimale	EI%	Réf.
 BTAH	Cu-10Ni/ 3.5% NaCl/10 ppm S ²⁻	3,33 mmol.L ⁻¹	PDP 99,7% EIS 99,3%	[84]
 APT	Cu-10Ni/3% NaCl/10 ppm S ²⁻	6,5 mM	PDP 99,8% EIS 99,9%	[85]

	Cu-30Ni/3% NaCl	10^{-3} M	PDP 94%	[87,92]
	Cu-30Ni/3% NaCl/Ammoniac	10 mM	PDP 99%	
	Cu-10Ni/3,4%/ 2 ppm S ²⁻	$5 \cdot 10^{-4}$ M	-	[89,90]
	Cu-30Ni/ 3% NaCl	60 ppm	WL 95% PDP 96,7% EIS 96,3%	[91]
	Cu-30Ni/ 3% NaCl/ Ammoniac	1 mM	PDP 98,1% 95% EIS 96% 94%	[41]
	Cu-30Ni/ 3% NaCl	1 mM	WL 95% PDP 96,4 EIS 97,7	[93,100]
	Cu-30Ni/ 3% NaCl/ 2 ppm S ²⁻	1 mM	WL 97,9%	

2-MBI			PDP 99,5% EIS 99,1%	
	Cu-30Ni/3% NaCl/ Ammoniac	0,1 mM	PDP 99%	
	Cu-30Ni/3% NaCl/ 1ppm S ²⁻	10 ⁻⁴ M	PDP 90% 96%	[94,95]
 ATA				
 Bis-MBI	Cu-30Ni/ 3% NaCl	1 mM	PDP 97,6% EIS 97,7%	[96]
 NALCO	Cu-10Ni/0,5 M NaCl	35 ppm	PDP 92,6% EIS 96,78%	[97]
 Acide Aminé	Cu-5Ni/3,5% NaCl	0,1 mM	PDP 85%	[99]

V. Conclusion

L'exploration des inhibiteurs de corrosion est d'une importance cruciale, tant sur le plan scientifique que de celui de l'économie, du fait de leur rôle primordial dans la préservation

des métaux contre la corrosion. Ils représentent actuellement la principale méthode d'intervention contre les agressions corrosives de l'environnement, rendant ainsi une approche de contrôle pratique et économiquement, sous réserve que les produits utilisés ne soient pas excessivement coûteux. Au cours de plusieurs décennies, de nombreuses études et recherches scientifiques ont été menées pour comprendre la corrosion en présence d'inhibiteurs de divers types. Le résultat de ces efforts considérables réside dans la proposition de substances spécifiques, adaptés aux objectifs et aux matériaux à protéger, qui correspondent généralement à des systèmes de corrosion particuliers impliquant des couples métal/milieu corrosif définis.

Ce chapitre traite de manière générale l'inhibition de la corrosion du cupro-nickel dans un environnement neutre. Il convient de noter que l'exploitation de composés hétérocycliques renfermant les éléments azote, oxygène et soufre demeure une approche relativement peu explorée en matière de prévention de la corrosion. Pour remédier à cette situation, nous avons engagé des recherches visant à explorer les propriétés d'inhibition du cuivre-nickel au sein d'un environnement neutre, tel que le NaCl à 3%. Cette étude poursuit les objectifs majeurs ci-dessous :

- Apprécier l'efficacité de l'inhibition de la corrosion des dérivés d'azoles en ce qui concerne de la corrosion du cuivre-nickel dans un environnement neutre, en se basant sur des méthodes électrochimiques, notamment la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique;
- Établir l'effet sur la cinétique des réactions de corrosion de chaque composé par la technique de polarisation de Tafel ;
- Évaluer l'interaction des dérivés d'azole avec le cupro-nickel ;
- Comprendre le type d'adsorption des dérivés d'azole à la surface de l'alliage cupro-nickel ;
- Étudier l'effet de la température sur le taux de dissolution de cupro-nickel dans un environnement neutre ;
- Vérifier l'adsorption des dérivés d'azole à la surface de cupro-nickel ;
- Effectuer une étude théorique pour mieux comprendre les processus d'inhibition de la corrosion par les dérivés d'azole.

Dans le chapitre suivant, nous détaillerons les techniques et les conditions expérimentales utilisés.

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Introduction

Ce chapitre se dédie à une exposition approfondie des méthodes expérimentales employées au cours de cette recherche, englobant une gamme de techniques électrochimiques, d'analyses, ainsi que des approches théoriques. Notre démarche expérimentale a été soigneusement élaborée en vue de garantir la reproductibilité des résultats et de faciliter une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion. Par ailleurs, nous souhaitons mettre en lumière l'importance cruciale et la pertinence des techniques électrochimiques dans l'évaluation de l'efficacité des agents inhibiteurs de la corrosion.

II. Matériaux, milieu d'étude et inhibiteurs

II.1 Matériaux

Les électrodes utilisées dans cette étude sont constituées de fragments des alliages de cuivre Cu-30Ni et Cu-10Ni, qui sont reliés à des fils de cuivre et enrobés dans une résine pour garantir leur isolation et leur stabilité. Afin de préparer les échantillons pour les analyses, une procédure de préparation rigoureuse a été suivie. Après avoir effectué un polissage minutieux avec du papier abrasif jusqu'à un grain de 2000, les échantillons ont été soumis à un processus de dégraissage en utilisant de l'acétone, sous contrôle d'un rinçage méticuleux à l'eau distillée. Enfin, les échantillons ont été soigneusement séchés pour obtenir une surface parfaitement propre, dépourvue de tout contaminant. Cette procédure de préparation méticuleuse des échantillons vise à créer des conditions optimales pour les mesures électrochimiques, assurant ainsi une appréhension approfondie des propriétés de corrosion des alliages de cuivre étudiés au cours de cette investigation. En outre, la Figure 15 illustre les sections transversales de tubes en alliage Cu-10Ni et Cu-30Ni, offrant un aperçu visuel de leur structure.

Tableau 3. Composition chimique de Cu-30Ni

Elément	Cu	Ni	Fe	Mn	Si
% (massique)	69,3	29,6	0,59	0,4	0,11

Tableau 4. Composition chimique de Cu-10Ni

Elément	Cu	Ni	Fe	Mn	Al	Pb	Autres élément en traces
% (massique)	88,512	9,882	1,086	0,412	0,038	0,046	0,024



Figure 15. Sections circulaires des d'alliage (a) Cu-10Ni et (b) Cu-30Ni

II.2 Milieu d'étude

Au sein de cette étude, le milieu corrosif adopté s'est avéré être une solution à 3 % de NaCl. Cette préparation a impliqué la dissolution de 30 grammes de NaCl (Figure 16) dans un litre d'eau distillée. La solution corrosive ainsi obtenue a été soigneusement conservée dans des fioles jaugées en vue de son utilisation ultérieure.



Figure 16. Poudre de chlorure de sodium

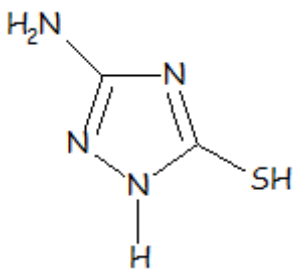
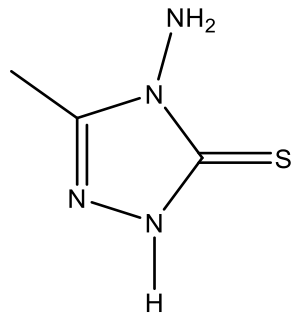
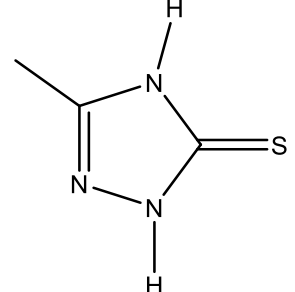
II.3 Inhibiteurs

Les inhibiteurs organiques examinés dans cette étude étaient des inhibiteurs commerciaux de marque Fluka comprennent les composés suivants :

- 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT)
- 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH)
- 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS)

La gamme de concentrations de ces inhibiteurs s'étend de 0,01 mM à 1 mM. Le tableau 5 dévoile une description détaillée de leurs structures chimiques complètes.

Tableau 5. Inhibiteurs organiques utilisés

Composé	Abréviation	Structure
3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol	ATT	
3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione	MTSNH	
3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione	MTS	

III. Dispositif expérimental et cellule électrochimique

Les études électrochimiques ont été déroulées au moyen d'un dispositif expérimental standard qui comprenait un système à trois électrodes, comme indiqué ci-dessous, pour assurer la reproductibilité des mesures :

- Une électrode de référence : est une électrode au calomel saturé (ECS) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$;
- L'électrode auxiliaire ou contre électrode : électrode en patine placée en face de l'électrode de travail ;
- Les électrodes de travail : étaient des barreaux de Cu-30Ni et Cu-10Ni d'une surface de 0,785 cm². Les électrodes ont été encastrées dans une résine époxy pour définir une zone plane (surface étudiée) tout en empêchant toute intrusion de l'électrolyte, assurant ainsi des conditions d'expérimentation bien définies et constantes. L'encapsulation a préservé l'intégrité de la zone d'étude et de prévenir toute interférence indésirable de l'électrolyte.

L'ensemble des mesures électrochimiques a été exécuté à travers un potentiostat de modèle PGZ100, tandis que leur suivi a été assuré par le logiciel VoltaMaster 4. Le dispositif expérimental mise en œuvre pour ces tests est visuellement exposée dans la figure 17. L'ensemble des potentiels a été calibré en référence à une électrode au calomel saturé (SCE). En fonction du type de test électrochimique, les électrodes ont été plongées dans une solution de NaCl à 3 %, avec ou sans inhibiteurs, maintenues à une température constante de 25 °C, et le potentiel de circuit ouvert (OCP) a été surveillé. Les courbes de polarisation ont pris forme en parcourant le potentiel électrique de manière ascendante, allant du côté cathodique ($E_{\text{ocp}} - 1000 \text{ mV}$) vers l'anodique ($E_{\text{ocp}} + 400 \text{ mV}$), avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a été menée en couvrant une plage de fréquences étalées de 100 kHz à 10 mHz. Les données obtenues ont été soumises à un ajustement via de circuits électriques équivalents (CEE) grâce à l'assistance du logiciel Ec-Lab.

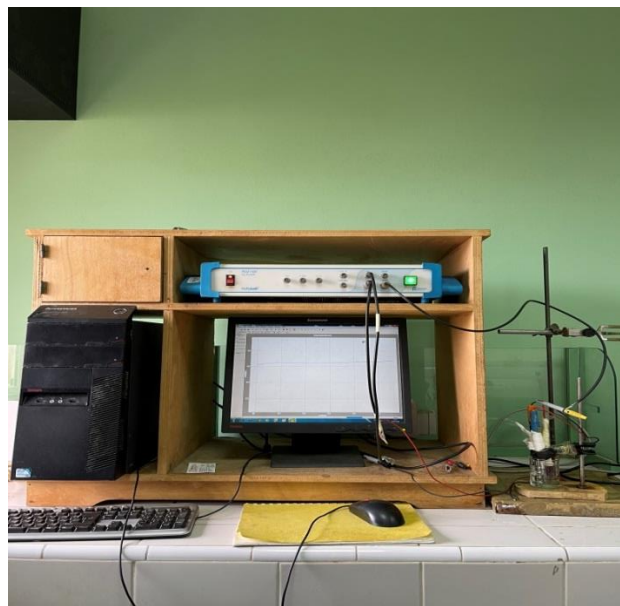
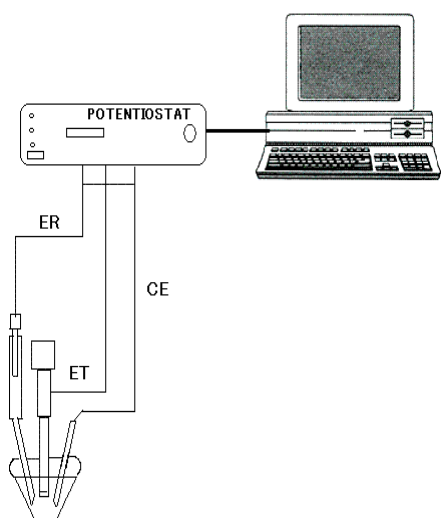


Figure 17. Représentation schématique de la configuration de mesure de la voltampérométrie cyclique

IV. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont fréquemment employées pour caractériser l'interface entre le métal et l'électrolyte, et elles se répartissent essentiellement en deux catégories majeures :

- Méthodes stationnaires : Elles méthodes facilitent l'analyse d'un système se trouvant quasiment à l'équilibre thermodynamique, en prenant en compte l'ensemble des couples présents dans la solution [101] ;
- Méthodes transitoires : Elles englobent la mesure de la réponse en courant d'une électrode en réponse à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel. Cette modulation est appliquée en superposition à un potentiel anodique ou cathodique préalablement fixé, ou au potentiel de corrosion [102].

IV.1 Méthodes stationnaires

IV.1.1 Méthodes à circuit ouvert $E=f(t)$

Le potentiel en circuit ouvert, également connu sous divers noms tels que potentiel spontané, potentiel d'abandon, potentiel de repos, ou potentiel libre, est une mesure électrochimique directe et immédiate. Cette méthode simple offre la possibilité de surveiller la variation du potentiel au cours du temps au sein de l'environnement analysé, sans perturber l'état du

système. Elle fournit des renseignements initiaux sur la nature du processus en cours à l'interface entre le métal et l'électrolyte, que ce soit une réaction de corrosion ou de passivation [64].

La mesure de la variation temporelle du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail revêt une grande importance pour définir les domaines de corrosion [103]. En surveillant ce potentiel, on peut évaluer la création de produits de protection contre la corrosion, tout en déterminant la durée minimale d'immersion requise pour la stabilisation du système [104].

Avant de procéder à la construction des courbes de polarisation potentiodynamique et des mesures d'impédance, pour assurer la stabilité du potentiel en circuit ouvert. A cet effet, l'électrode de travail est immergée dans la solution étudiée, ce processus dure une heure, ce qui permet d'atteindre un état stable. Toutes les mesures électrochimiques sont ensuite réalisées une fois que cet état de stabilité du potentiel est atteint.

IV.1.2 Courbes de polarisation ($\log |i| = f(E)$)

La technique de polarisation potentiodynamique figure parmi les principales techniques électrochimiques utilisées pour étudier les phénomènes de corrosion en perturbant le potentiel de repos de l'électrode et en mesurant le courant qui circule en réponse [105]. Les courbes générées par cette technique caractérisent la cinétique électrochimique, ce qui permet d'estimer la vitesse de corrosion, de déterminer le type d'inhibition (cathodique, anodique, mixte) et pour appréhender la création de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs [106]. Néanmoins, il est pertinent de souligner que cette méthode ne décrit que la phase la plus tardive du processus global qui se déroule à l'interface électrochimique, qui implique diverses réactions élémentaires telles que le transfert de charge, le transfert de matière et l'adsorption des substances sur l'électrode.

La détermination de la vitesse de corrosion peut s'effectuer grâce aux courbes de polarisation, car la vitesse de la réaction globale est dictée par l'étape la plus lente. Il est possible de distinguer trois catégories de courbes de polarisation en fonction de la cinétique de la réaction [107]:

- ✓ Transfert de charge : Une relation linéaire se manifeste entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré. La vitesse de corrosion est déductible en appliquant la loi de Tafel et en extrapolant les courbes courant-potentiel (Figure 18).

$$E = b \log i + a \quad \text{Eq. 17.}$$

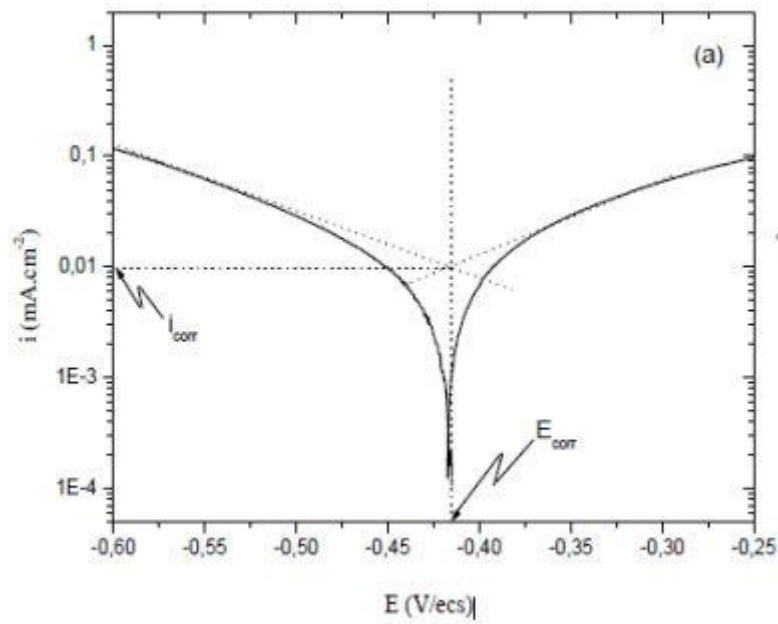


Figure 18. Courbe intensité-potentiel caractéristiques pour un régime d'activation pur

- ✓ Cinétique de diffusion (ou de transport de matière) : Les courbes de polarisation affichent un plateau de diffusion correspondant à un courant limite. La vitesse de corrosion est équivalente à la densité du courant limite de diffusion. Au sein de cette situation, l'agitation de la solution ou la rotation de l'électrode de travail peuvent exercer une influence sur la vitesse de corrosion (Figure 19).

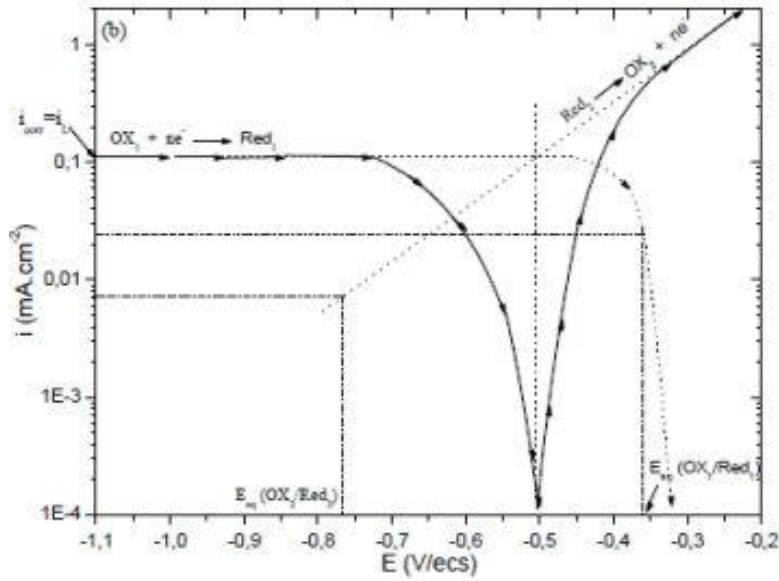


Figure 19. Courbe intensité-potentiel caractéristiques pour un régime de diffusion

- ✓ Cinétique mixte (activation et diffusion): Une correction de diffusion peut être effectuée en utilisant la formule suivante (Figure 20)

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad \text{Eq. 18.}$$

Où I est le courant mesuré, I' est le courant corrigé de la diffusion et I_L est le courant limite. Cette relation permet d'obtenir une relation linéaire de type Tafel avec I_{corr} , achevé par extrapolation au potentiel de corrosion, similaire à une cinétique d'activation pure (Figure 20).

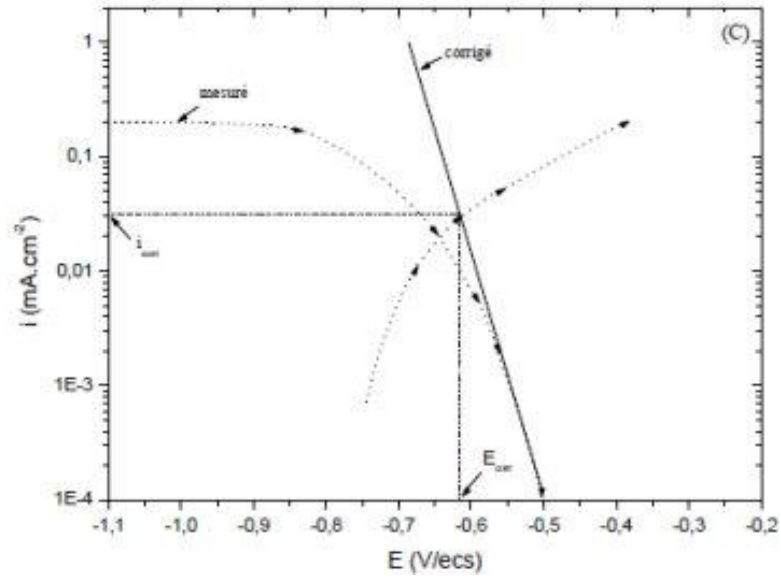


Figure 20. Courbe intensité-potentiel caractéristiques pour un régime cinétique mixte

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est caractérisé comme étant le potentiel auquel la vitesse d'oxydation équivaut à la vitesse de réduction. Les relations entre le courant et le potentiel sont représentées par une courbe à caractère logarithmique, communément désignée sous le nom de courbe de Tafel, qui combine les courbes d'oxydation anodique et de réduction cathodique. Les pentes de ces courbes, notées β_a et β_c , permettent d'estimer la vitesse de corrosion, de déterminer le type d'inhibition (cathodique, anodique, mixte) en fonction de la divergence du potentiel vis-à-vis à sa mesure en l'absence d'inhibiteur, et de mieux comprendre la formation du film protecteur [106].

Dans le contexte des recherches sur l'inhibition de la corrosion, définir la vitesse de balayage appropriée s'avère crucial. Cette vitesse peut varier en fonction du type de métal étudié, de l'environnement (acide, basique ou neutre) et de l'inhibiteur utilisé [108,109].

Une vitesse de balayage trop rapide peut altérer les courbes de polarisation et fausser l'analyse du processus de polarisation de l'électrode, tandis qu'une vitesse trop lente peut modifier la structure interfaciale de l'électrode. Des investigations antérieures ont démontré qu'une vitesse de balayage moyenne optimale se situait généralement entre 0,5 et 1,0 mV/s. Cette plage de vitesse permet d'atteindre un état d'équilibre et de limiter les perturbations du courant. L'efficacité d'inhibition (EI%) a été calculée au moyen de l'équation 3, qui compare la densité de courant avec et sans inhibiteur [110].

$$EI\% = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad \text{Eq. 19.}$$

Où I_{corr}^0 et I_{corr} sont les valeurs de densités de courant déterminées par l'extrapolation des droites de Tafel, sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

Cependant, la méthode stationnaire utilisée précédemment est limitée pour caractériser les mécanismes complexes impliquant des étapes réactionnelles avec des cinétiques différentes, notamment dans le cas des processus d'inhibition. Ainsi, il est impératif de se tourner vers des techniques transitoires pour une caractérisation plus approfondie.

En effet, les techniques stationnaires précédemment décrites révèlent leurs limitations lors d'appréhender des mécanismes complexes impliquant des séquences réactionnelles multiples avec des cinétiques différentes, en particulier lorsque des processus d'inhibition sont en jeu. Par conséquent, l'adoption de méthodes transitoires s'avère impérative pour approfondir notre compréhension de ces systèmes [109].

IV.2 Méthodes transitoires

IV.2.1 Principe

Les techniques transitoires se répartissent en deux principales catégories : les méthodes de perturbation à grande amplitude, comme la voltamétrie cyclique, et les méthodes de faible amplitude, dont l'impédancemétrie électrochimique. Ces approches ont été le sujet d'études antérieures détaillées [111].

Au sein de ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) occupe une position centrale dans l'investigation des phénomènes de corrosion et dans l'appréciation des méthodes de lutte contre la corrosion, cela est particulièrement vrai pour examiner l'efficacité des inhibiteurs ou des revêtements. Elle se fonde sur l'analyse de la réaction de l'électrode en réaction à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel, en fonction de la fréquence [112].

La SIE est cruciale pour différencier les divers phénomènes présents dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence [113]. Les phénomènes de grande vélocité, tels que le transfert de charge, sont détectés à des fréquences élevées, alors que les phénomènes plus lents, notamment le transport de matière (diffusion, adsorption), se produisent à des fréquences plus basses [114]. Cette capacité de la SIE à discriminer les phénomènes en fonction de leur fréquence permet une meilleure compréhension et caractérisation des processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte (Figure 21).

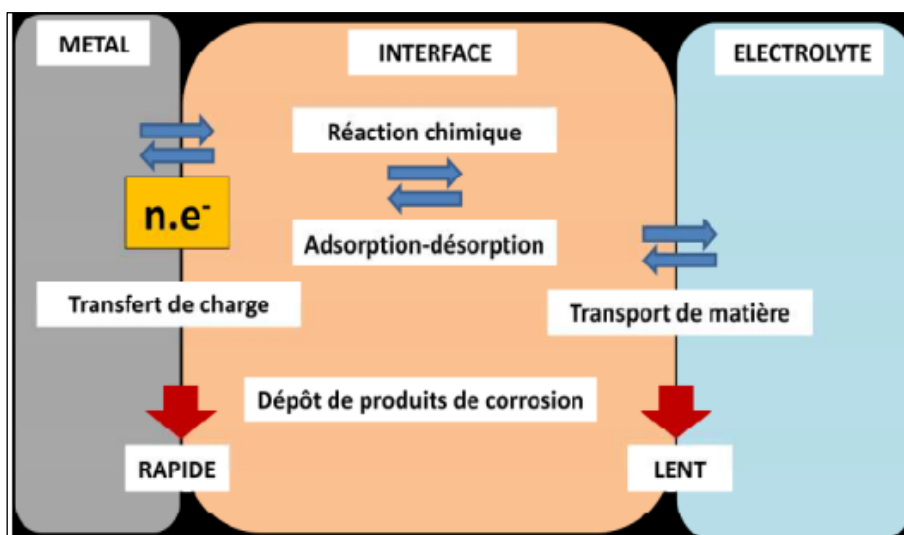


Figure 21. Divers phénomènes électrochimiques à l'interface entre le métal et l'électrolyte

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) offre une précision inestimable dans la détermination de la vitesse de corrosion, même lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice [115]. Elle autorise l'analyse du taux d'inhibition, la compréhension de divers phénomènes de corrosion tels que la dissolution, la passivation, la piqûration, et l'exploration des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [116]. Dans cette méthode, l'électrode réagit en générant un courant en réponse à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence, comme illustré dans la figure 22. Une autre approche implique la modulation du courant et la mesure de la réponse en fonction du potentiel.

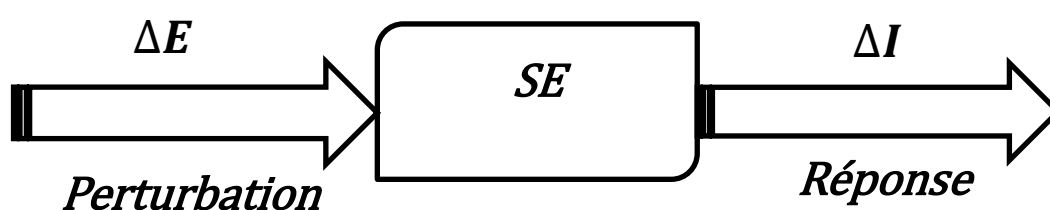


Figure 22. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Une fois qu'un temps de relaxation s'est écoulé, la réponse en courant sinusoïdal se superpose au courant continu de polarisation, noté I_0 , cette superposition caractérise l'état stationnaire sous examen. Cette réponse sinusoïdale présente un déphasage, noté ϕ , entre ΔE et ΔI , et sa forme est déterminée par l'équation suivante (Eq.4) [117]:

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Eq. 20.}$$

L'expression complète de la tension est formulée selon l'équation suivante :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 21.}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

La réponse en courant comporte également une composante sinusoïdale qui s'ajoute au courant stationnaire, mais elle est déphasée par rapport au potentiel. En sens inverse, il est également possible de fixer un courant et d'enregistrer le potentiel correspondant.

Dans le cadre de cette étude, une amplitude de signal alternatif de 10 mV efficace, avec un balayage de fréquence de 100 KHz à 10 mHz et 10 points par décade, a été utilisée. La Figure 23 illustre la perturbation sinusoïdale en potentiel et la réponse en courant correspondante [118].

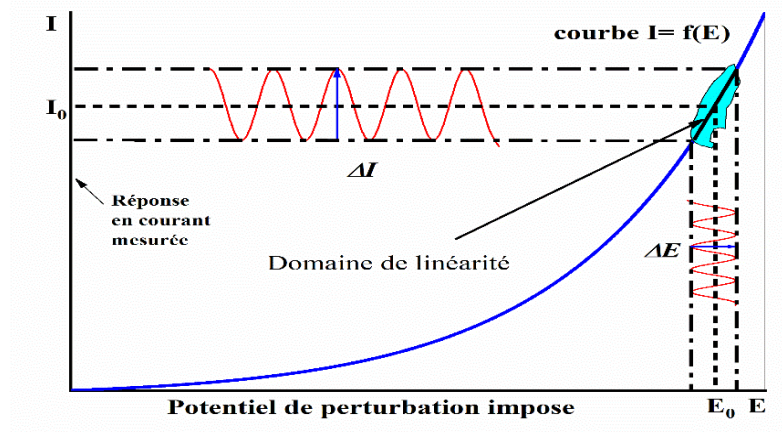


Figure 23. Représentation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

La variation d'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) est calculée pour chaque fréquence d'excitation en tenant compte du rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (Eq. 5) [119]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \quad \text{Eq. 22.}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ .

L'impédance s'exprime de la manière suivante [120]:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{Eq. 23.}$$

Le module vaut :

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad \text{Eq. 24.}$$

Et la phase :

$$\varphi = \tan^{-1} (Z_{\text{Im}}/Z_{\text{Re}}) \quad \text{Eq. 25.}$$

IV.2.2 Représentation graphique

L'évolution de l'impédance complexe $Z(f)$ est exprimée à travers l'utilisation de deux catégories de graphiques, à savoir le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

✓ Diagramme de Nyquist

Le diagramme de Nyquist sert à graphiquement représenter la relation entre la partie imaginaire de l'impédance, notée $-\text{Im}(Z(\omega))$, et la partie réelle de l'impédance, notée $\text{Re}(Z(\omega))$, pour différentes fréquences, comme illustré dans la figure 24 ci-dessous [121].

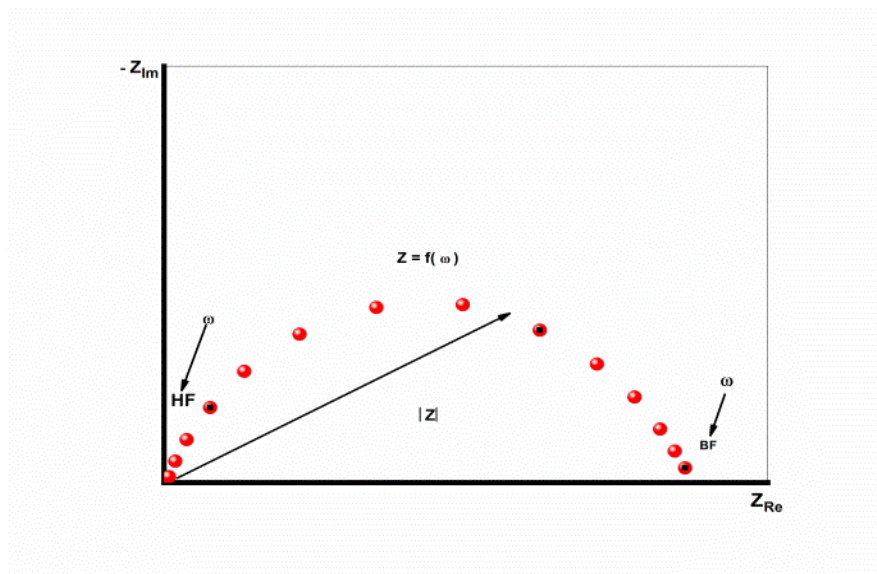


Figure 24. Représentation du diagramme de Nyquist

✓ Diagramme de Bode

Les courbes d'impédance peuvent être présentées de deux manières distinctes : soit en traçant le logarithme du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence, soit en exprimant la phase en fonction du logarithme de la fréquence. Dans la figure 25, on peut observer les deux méthodes exposées [122].

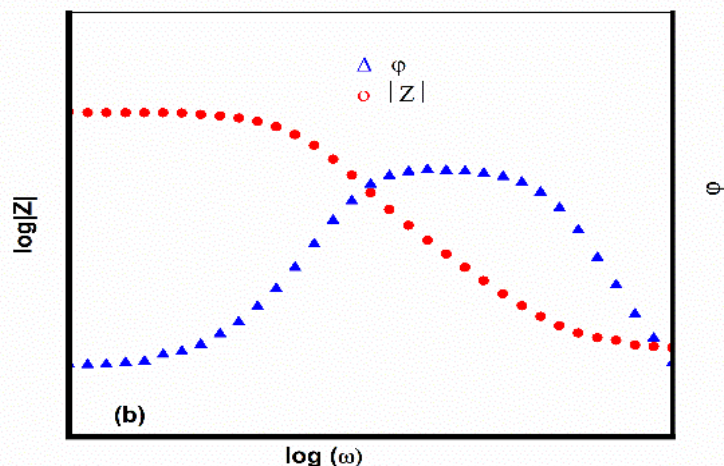


Figure 25. Représentation du diagramme de Bode

Les représentations de Nyquist et Bode offrent des perspectives visuelles distinctes et complémentaires des résultats obtenus. Le diagramme de Nyquist se révèle particulièrement précieux pour cerner les caractéristiques distinctives à l'interface entre l'électrode de travail et l'électrolyte. En contraste, le graphique de Bode est privilégié lorsqu'il existe un risque que des informations vitales à haute fréquence puissent être occultées dans le tracé de Nyquist. Ces approches visent essentiellement à anticiper le modèle d'un circuit électrique équivalent décrivant l'interface entre le métal et l'électrolyte, tout en permettant d'estimer les valeurs des divers composants de ce modèle pour des conditions d'exposition ou une durée d'immersion spécifique.

IV.2.3 Circuits équivalent

L'impédance d'un système électrochimique, composé de divers éléments, est comparable à une impédance électrique classique. Les processus physico-chimiques qui se déroulent à l'interface entre l'électrode de travail et l'électrolyte sont susceptibles d'être symbolisés grâce à des composants électriques (comme une résistance, un condensateur ou une bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants. Cette configuration forme un circuit électrique équivalent, qui facilite l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux et l'extraction des paramètres associés, comme la résistance (R), la capacité (C) et l'inductance (L), qui sont en rapport avec les phénomènes physico-chimiques. L'examen de ces propriétés électriques est d'une grande utilité pour une compréhension approfondie du système sous étude et pour suivre son évolution au cours du temps [121]. Voici quelques illustrations des éléments typiquement rencontrés dans un circuit électrique équivalent (CEE) :

IV.2.3.1 Transfert de charge pur

☞ Résistance électrolytique (R_e)

La résistance électrolytique, également désignée sous le nom de résistance de solution, est un composant électrique qui traduit la résistance inhérente de l'électrolyte au sein d'un système électrochimique. Sa valeur est tributaire de divers paramètres, notamment la conductivité électrique de l'électrolyte, la distance séparant les électrodes, la surface des électrodes en interaction avec l'électrolyte, ainsi que la composition chimique des espèces présentes dans l'électrolyte ;

☞ Capacité de double couche (C_{dl})

La capacité de double couche, également appelée capacité électrique interfaciale, constitue une caractéristique cruciale des interfaces électrode-électrolyte au sein des systèmes électrochimiques. Elle représente la capacité de stockage d'électrons à l'interface électrode-électrolyte lors de la création de la double couche électrochimique. La double couche électrochimique apparaît quand des ions dans l'électrolyte interagissent avec l'électrode. Cette interaction engendre une région où les charges électriques se séparent, créant ainsi une interface électrode-électrolyte comportant des couches de charges opposées. Cette grandeur de la capacité de double couche est soumise à l'influence de nombreux facteurs, tels que le potentiel de l'électrode, la température, les types d'ions présents, leurs concentrations, l'existence d'une couche d'oxydes à la surface de l'électrode, la porosité, les impuretés, et bien d'autres [123].

☞ Résistance de transfert de charge (R_t)

La résistance de transfert de charge, couramment appelée résistance de transfert de courant, désigne une grandeur électrique visant à quantifier la résistance au transfert des charges électriques à l'interface électrode-électrolyte dans un système électrochimique.

Dans le contexte d'une électrode métallique immergée dans un électrolyte contenant les espèces Ox et Red, tenir compte la réaction de transfert de charge qui survient lorsqu'on effectue un potentiel E à l'électrode. Cette réaction est caractérisée par l'équilibre entre les espèces Ox et Red, accompagné du transfert de n électrons :

Lorsque cette réaction survient, un courant faradique traverse la cellule électrochimique. L'expression générale de ce courant, en fonction du potentiel appliqué, est formulée selon la relation de Butler-Volme [124] (Eq.26) :

$$i = i_0 \left[\frac{[Red]_{el}}{[Red]_{sol}} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_0) \right] - \frac{[OX]_{el}}{[OX]_{sol}} \exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT} (E - E_0) \right] \right] \quad \text{Eq. 26.}$$

Lorsque le système est soumis à une faible polarisation ($E \approx E_0$), il se trouve à l'équilibre et la résistance de transfert de charge peut être exprimée par l'équation suivante:

$$R_t = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{Eq. 27.}$$

La figure 26 présente le diagramme de Nyquist pour une réaction faradique (transfert de charge pur).

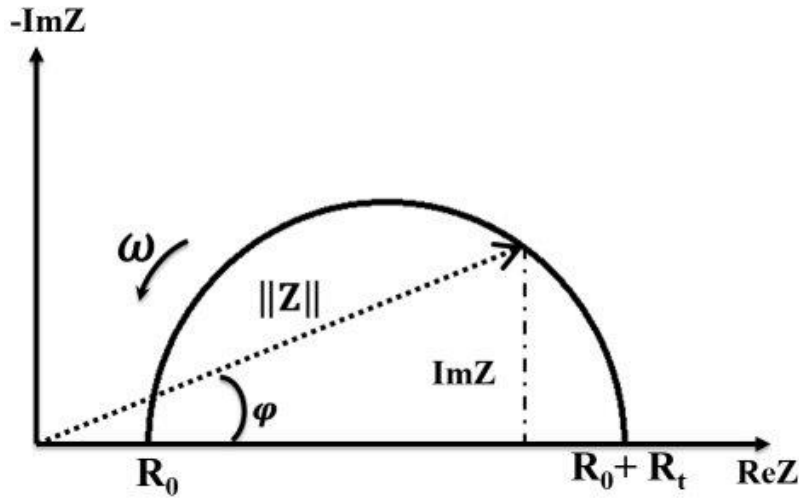


Figure 26. Diagramme de Nyquist correspond à un processus de transfert de charge

IV.2.3.2 Diffusion

Le déplacement des espèces dans une solution électrolytique s'effectue à une vitesse relativement lente, ce qui le rend principalement mesurable à basse fréquence. Lorsqu'une perturbation sinusoïdale de potentiel est appliquée, la diffusion des espèces s'illustre par l'apparition d'une impédance complexe appelée d'impédance de Warburg, notée Z_w . Cette impédance de Warburg représente la résistance au transfert de masse, et elle est exprimée en fonction de la fréquence angulaire comme suit [125]:

$$Z_w = \frac{2\pi\sigma(1-j)}{\sqrt{f_c}} \quad \text{Eq. 28.}$$

Où σ représente le coefficient réel de Warburg. Une caractéristique importante de l'impédance de Warburg est que ses parties réelle et imaginaire ont des valeurs absolues égales pour toutes les fréquences. Cette propriété se traduit graphiquement par une droite de pente unité dans le

plan complexe, tel que la montre dans la Figure 27. Cette corrélation entre les parties réelle et imaginaire de l'impédance Warburg facilite leur inférence mutuelle, simplifiant ainsi leur interprétation dans le cadre de l'analyse des spectres d'impédance.

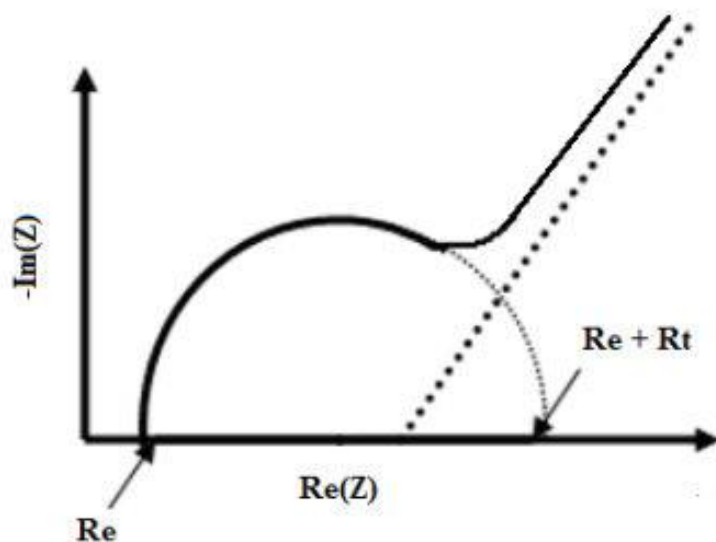


Figure 27. Diagramme de Nyquist correspond à un processus mixte (transfert de charge et diffusion)

IV.2.3.3 Adsorption des inhibiteurs sur l'électrode

Les inhibiteurs de corrosion présents dans un système électrochimique peuvent interagir avec l'électrode de différentes manières, tels que l'adsorption à sa surface ou la formation de complexes chimiques. Sur le plan électrique, ces interactions sont caractérisées par des capacités électriques. Les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques sur l'électrode sont responsables de l'apparition d'un deuxième demi-cercle dans les spectres d'impédance à basses fréquences (Figure 28). Le demi-cercle détecté à des fréquences élevées dans le diagramme de Nyquist est en corrélation avec la résistance de transfert de charge. La valeur de cette résistance de transfert de charge peut être extraite du diamètre de ce demi-cercle [126].

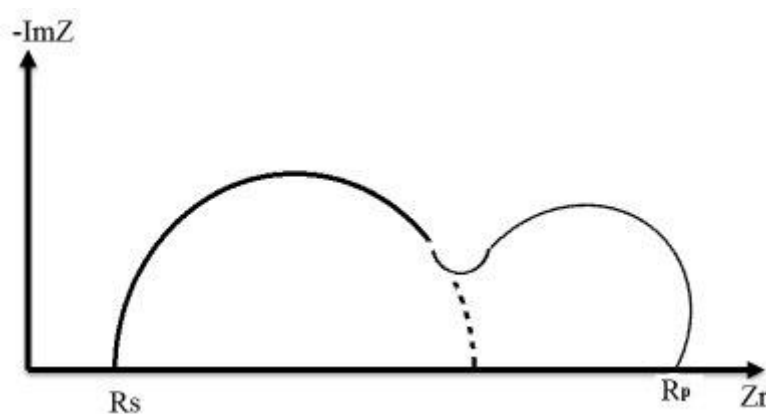


Figure 28. Influence des effets d'adsorption sur le diagramme de Nyquist

Les mesures d'impédance offrent une exploration plus détaillée du mode de fonctionnement de l'inhibiteur par rapport aux méthodes stationnaires, car elles autorisent la distinction des divers mécanismes intervenant dans le processus d'inhibition. Cependant, leur interprétation peut s'avérer plus complexe en raison des défis liés à la détermination du modèle de circuit électrique équivalent qui représente de manière optimale l'interface électrode/électrolyte et qui rend compte des différents phénomènes qui s'y déroulent [127]:

$$EI \% = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100 \quad \text{Eq. 29.}$$

Où R_t et R_t^0 sont respectivement les valeurs de résistance de transfert de charge avec et sans l'addition de l'inhibiteur.

V. Méthodes d'analyse de surface : microscopie électronique à balayage (MEB) / Spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS)

Le Microscope Électronique à Balayage, communément appelé MEB, représente un instrument d'imagerie essentiel qui permet l'observation détaillée d'échantillons à l'échelle microscopique en utilisant un faisceau d'électrons. Sa performance repose sur le concept de la diffusion d'électrons, permettant ainsi d'acquérir des images à haute résolution de la surface des échantillons, facilitant ainsi l'analyse des caractéristiques morphologiques et topographiques avec une grande précision [128].

Le MEB opère en utilisant un faisceau d'électrons généré par une source d'électrons, généralement un filament thermionique ou un canon à électrons. Ce faisceau est ensuite

focalisé à travers des lentilles électromagnétiques pour former un faisceau très étroit. Lorsque ce faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon, il interagit avec sa surface de diverses manières, notamment par diffusion élastique et inélastique des électrons, émission de rayons X ou de rayons cathodiques, ainsi que l'émission de signaux de rétrodiffusion d'électrons, entre autres.

La figure 29 présente une représentation schématique qui illustre l'ensemble des rayonnements engendrés par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Ces divers rayonnements se produisent simultanément, offrant ainsi la possibilité d'observer et d'analyser l'objet sélectionné de manière approfondie.

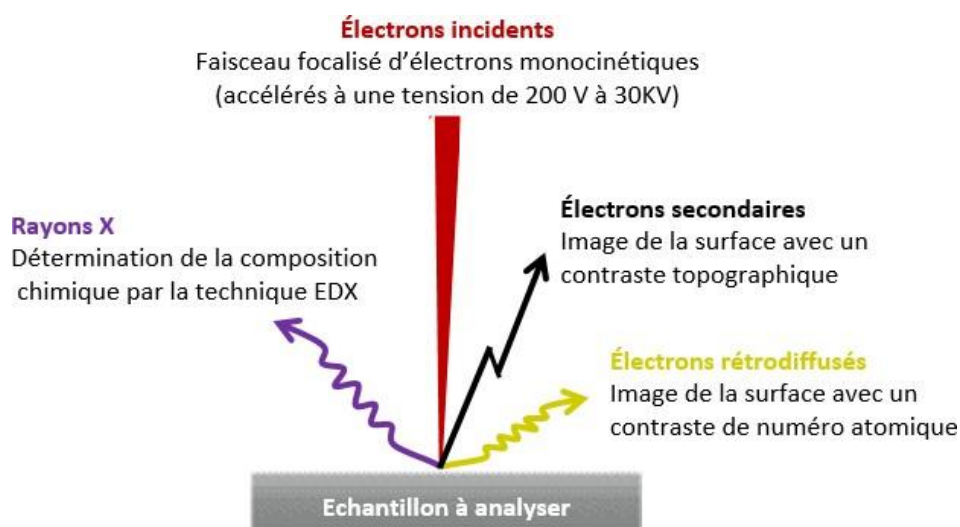


Figure 29. Principe de microscopie à balayage électronique [129]

Lorsqu'elle est combinée à un détecteur auxiliaire EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie), l'analyse par MEB permet l'identification élémentaire de la plupart des éléments présents dans le tableau périodique. Quand le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, il produit des rayons X spécifiques aux éléments qui le composent. En examinant le signal enregistré, il devient possible de préciser la composition élémentaire d'un emplacement précis sur la surface de l'échantillon ou de produire une cartographie représentant la répartition des éléments choisis dans une zone délimitée, sous forme d'image [130].

Les observations ont été réalisées au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique à Rabat (CNRST) à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Thermo Scientific Quattro S) couplé aux analyses EDX (Figure 30).



Figure 30. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec (EDS)

VI. Etude théorique

Les méthodes théoriques en chimie quantique jouent un rôle essentiel dans l'analyse des interactions moléculaires, des forces intermoléculaires et des changements énergétiques associés, ceci, en retour, enrichit notre compréhension des mécanismes d'action des inhibiteurs. Elles sont également cruciales dans l'optimisation de la conception des inhibiteurs en permettant la modification de leur structure chimique pour améliorer leur efficacité. L'étude théorique des inhibiteurs fournit des informations essentielles pour la conception rationnelle de nouveaux inhibiteurs plus performants et l'amélioration des conditions d'utilisation des inhibiteurs existants. De plus, elle complète les études expérimentales en fournissant des détails moléculaires et des mécanismes réactionnels difficiles à obtenir uniquement par des expériences.

Dans cette étude, nous mettrons en avant deux approches théoriques largement utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux liés à l'inhibition de la corrosion : la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la méthode de Monte Carlo (MC). Ces deux techniques théoriques sont reconnues comme les plus répandues dans ce domaine. Ces approches permettent d'analyser et d'interpréter les mécanismes d'action des inhibiteurs en s'appuyant sur les principes fondamentaux de la physique et de la chimie quantique. L'application de la DFT et de la méthode de Monte Carlo constitue ainsi une base théorique robuste pour une

meilleure appréhension des processus d'inhibition de la corrosion et l'amélioration de la conception des inhibiteurs [131,132].

VI.1 Descripteurs globaux de la réactivité

Au cours de cette étude, notre démarche s'est principalement orientée vers l'application de la chimie quantique, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, reconnue comme une méthode efficace pour explorer les mécanismes d'inhibition de la corrosion par des composés organiques. Notre objectif fondamental était d'analyser en profondeur les paramètres structuraux et électroniques du système d'intérêt, à savoir les inhibiteurs. Parmi les nombreux paramètres d'intérêt, nous avons examiné l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante (E_{LUMO}), l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO (ΔE_{gap}), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), le taux de transfert de charges (ΔN), ainsi que les populations naturelles partielles de Mulliken, parmi d'autres paramètres pertinents [133–135].

VI.1.1 Energie des orbitales frontières

L'énergie HOMO, notée E_{HOMO} et exprimée en (eV), représente l'énergie de l'orbitale la plus élevée qui est occupée par des électrons dans une molécule. D'un autre côté, l'énergie LUMO, notée E_{LUMO} et également exprimée en eV, cela équivalent à l'énergie de l'orbitale la plus basse qui est vide. Ces données énergétiques revêtent une importance cruciale, car elles influent sur la stabilité et la réactivité d'une molécule, ainsi que sur sa capacité à participer à des réactions chimiques en acceptant ou en cédant des électrons [136,137].

VI.1.2 Gap énergétique

Le gap énergétique, également connu sous le nom d'écart d'énergie ou de bande interdite et exprimé en électronvolts (eV), revêt une grande importance en physique des solides et en chimie quantique. Dans les matériaux isolants, le gap énergétique est généralement large, cela sous-entend qu'une quantité significative d'énergie est nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (les orbitales occupées) à la bande de conduction (les orbitales vides). En revanche, dans les matériaux conducteurs, le gap énergétique est faible, voire nul, permettant aux électrons de se déplacer aisément entre les orbitales occupées et vides, favorisant ainsi la conduction électrique.

En ce qui concerne les inhibiteurs de corrosion efficaces, il est souhaitable qu'ils présentent un niveau HOMO élevé, un faible écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO, et de préférence, un niveau LUMO bas. Ces particularités encouragent la réaction entre la molécule inhibitrice et le métal, facilitent le transfert d'électrons, et réduisent la réactivité chimique, contribuant ainsi à une meilleure efficacité dans l'inhibition de la corrosion [138,139].

VI.1.3 Dureté et la mollesse

La dureté, notée η , représente la résistance d'une molécule à l'acceptation ou au don d'électrons, tandis que la mollesse, notée σ , reflète la facilité avec laquelle une molécule peut accepter ou donner des électrons. Une molécule dure a généralement une faible polarisabilité et tend à être moins réactive, tandis qu'une molécule molle est plus polarisable et peut participer à des réactions chimiques plus facilement [140].

$$\eta = \frac{\Delta E_{\text{gap}}}{2} = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad \text{Eq. 30.}$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad \text{Eq. 31.}$$

VI.1.4 Fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée au moyen de l'équation qui suit [141]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Cu-Ni}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Cu-Ni}} + \eta_{\text{inh}})} \quad \text{Eq. 32.}$$

Où $\chi_{\text{Cu-Ni}}$ et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues des atomes de Al et des molécules de l'inhibiteur, et $\eta_{\text{Cu-Ni}}$, η_{inh} la dureté absolue de Cu-Ni et de la molécule d'inhibiteur, respectivement.

VI.1.5 Potentiel chimique

Le potentiel électrostatique est une caractéristique essentielle pour l'analyse des interactions moléculaires. Il permet de définir les régions présentant un potentiel électrostatique négatif, qui sont favorables aux attaques électrophiles. En revanche, les régions présentant un potentiel positif sont plus sensibles aux attaques nucléophiles [142,143].

VI.1.6 L'énergie d'ionisation I, l'affinité électronique A et L'électronégativité, χ

L'énergie d'ionisation (I) représente l'énergie minimale requise pour libérer un électron d'un atome ou d'une espèce chimique neutre en phase gazeuse, formant ainsi un ion positif.

L'affinité électronique (A) représente l'énergie libérée lorsqu'un atome ou une espèce chimique neutre en phase gazeuse capture un électron pour former un ion négatif. L'électronégativité (χ) est une mesure de l'aptitude d'un atome à attirer les électrons d'une liaison chimique vers lui-même.

Les expressions des grandeurs I, A et χ sont formulées comme suit :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad \text{Eq. 33.}$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad \text{Eq. 34.}$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad \text{Eq. 35.}$$

VI.1.7 Indice global d'électrophile

Cet indice, noté ω , exprime la capacité d'une molécule à induire un transfert d'électrons et est lié à l'électronégativité et à la dureté selon la relation suivante [144]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{Eq. 36.}$$

VI.1.8 Réactivité chimique locale : Fonction de Fukui

Les indices de Fukui revêtent une grande importance pour identifier les sites réactifs au sein d'une molécule lors de son interaction avec des agents électrophiles, nucléophiles ou radicalaires, permettant ainsi de favoriser une interaction spécifique. Ils sont considérés comme des descripteurs essentiels pour caractériser les interactions entre les inhibiteurs de corrosion et les surfaces métalliques.

En chimie, lorsqu'on étudie la réactivité locale, la question prédominante est souvent de savoir quel atome ou groupe fonctionnel présente la réactivité la plus élevée, Au lieu de chercher à identifier le site de réactivité prédominant au sein de la molécule, il est indispensable de regrouper les fonctions de Fukui au niveau des atomes ou des groupes fonctionnels pour répondre à cette question.

L'expression résumée des fonctions de Fukui dans une molécule comportant N électrons a été proposée par Yang et Mortier [145].

☞ **Pour une attaque nucléophile**

$$f_k^+ = P_K(N + 1) - P_K(N) \quad \text{Eq. 37.}$$

☞ **Pour une attaque électrophile**

$$f_k^- = P_K(N) - P_K(N - 1) \quad \text{Eq. 38.}$$

☞ **Pour une attaque radicalaire**

$$f_k^0 = \frac{P_K(N+1) - P_K(N)}{2} \quad \text{Eq. 39.}$$

$P_k(N)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$P_k(N+1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$P_k(N-1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Où f_k^+ et f_k^- représentent l'habilité de l'atome k à réagir avec un nucléophile et électrophile, respectivement.

Une valeur élevée de (f_k^+) pour l'atome k indique un fort potentiel d'acceptation d'électrons, ce qui le rend plus réactif vis-à-vis des attaques nucléophiles. En revanche, une valeur élevée de (f_k^-) suggère que le site k présente une forte probabilité de donation d'électrons, le rendant ainsi plus réactif vis-à-vis des attaques électrophiles. En utilisant ces indices, il est possible d'identifier les sites réactifs d'une molécule et de prédire les types d'interactions chimiques qui sont favorisés.

VI.2 Détail de calcul

Les calculs DFT ont été conduits en faisant usage du logiciel Dmol3 de Biovia [146,147]. L'approximation de gradient généralisé méta (m-GGA) utilisant la fonctionnelle M11-L [148](une combinaison d'échange local à double plage pour une précision étendue tant pour les molécules mononucléaires que multiconfigurationnelles) et l'ensemble de base Triple Numeric (TNP) [149] ont été utilisées pour les optimisations de géométrie. Le critère de convergence du champ auto-cohérent (SCF) a été fixé à moins de $1 \cdot 10^{-6}$ eV. Les minima d'énergie ont été confirmés par une analyse vibratoire pour vérifier l'absence de fréquences imaginaires [149,150]. Les effets du solvant (eau) dans les calculs sont effectués en prenant en considération le modèle de dépolarisation de type conducteur (COSMO) [151–153]. La prédiction de l'adsorption dans des conditions périodiques a été réalisée avec les mêmes

paramètres décrits ci-dessus en utilisant une boîte périodique avec les dimensions suivantes : 10,224 Å x 10,224 Å x 6,290 Å avec une couche de vide de 25 Å.

VI.3 Simulations par la méthode de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (DM)

La méthode de Monte Carlo (MC) sert fréquemment d'outil moderne pour examiner le comportement d'adsorption des molécules inhibitrices sur les surfaces métalliques. Elle permet d'obtenir une configuration d'adsorption plus appropriée et précise pour les molécules d'inhibiteur étudiées. Les simulations dynamiques sont également utilisées pour étendre l'étude au-delà du simple mouvement moléculaire et inclure le raffinement des structures macromoléculaires. Cela offre la possibilité d'explorer en profondeur les interactions moléculaires et d'améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption des inhibiteurs sur les surfaces métalliques [154].

Pour cette étude, des simulations de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (MD) ont été mises en œuvre. Dans les calculs, la surface cupro-nickel avec des interactions d'inhibiteur respectives a été étudiée dans un environnement de corrosion simulé en utilisant une cellule unitaire de surface Cu-Ni (1 1 1) d'épaisseur 4 atomes (sous conditions périodiques). Les modèles de la couche de surface utilisés pour les calculs de Monte Carlo et de dynamique moléculaire étaient les suivants : a) 17,892 Å x 17,892 Å x 6,290 Å, avec une couche de vide de 25 Å selon l'axe C, contenant 300 molécules d'eau / 1 molécule d'inhibiteur / 5 ions chlorure + 5 ions sodium ; b) 15,366 Å x 15,366 Å x 6,290 Å, avec une couche de vide de 25 Å selon l'axe C, contenant 170 molécules d'eau / 1 molécule d'inhibiteur / 5 ions chlorure + 5 ions sodium ; c) 10,224 Å x 10,224 Å x 6,290 Å, avec une couche de vide de 25 Å selon l'axe C, contenant 85 molécules d'eau / 1 molécule d'inhibiteur / 5 ions chlorure + 5 ions sodium.

Avant l'étape de dynamique moléculaire, la géométrie des boîtes de simulation a été optimisée (tolérance de convergence de l'énergie : 1×10^{-5} kcal/mol) en utilisant le module Forcite intégré dans le package logiciel Biovia. La dynamique moléculaire a été réalisée en utilisant l'ensemble canonique à volume constant / température constante (NVT) à 25°C, avec une durée de simulation de 0.5 ns (pas de temps de 1 fs) [155]. Le contrôle de la température a été maintenu en utilisant le thermostat de Berendsen. Les simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire ont été exécutées en employant le champ de force Condensed Phase Optimized Molecular Potential II (COMPASSII) [156–161]. Une analyse de la fonction de

distribution radiale (RDF) a été menée en examinant l'intégralité de la trajectoire de la dynamique moléculaire [150,157].

VII. Conclusion

Il est impératif de considérer divers paramètres pour évaluer de manière exhaustive l'efficacité d'un inhibiteur dans la prévention de la corrosion. Ces paramètres incluent la composition de l'inhibiteur, sa concentration et la durée d'immersion, etc. Afin de prendre en compte tous ces facteurs, différentes techniques expérimentales et théoriques ont été utilisées et sont décrites dans ce chapitre. Sur le plan pratique, deux principales catégories de techniques ont été employées dans cette étude. La première vise à explorer la caractérisation de l'interface métal/électrolyte en recourant aux techniques électrochimiques et à l'analyse de surface des métaux, en se concentrant particulièrement sur le cupro-nickel. La deuxième technique, l'étude théorique, complète l'étude expérimentale en fournissant une compréhension approfondie du pouvoir inhibiteur de corrosion de l'inhibiteur étudié. La confrontation des résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques revêt une importance capitale dans la validation des conclusions et la compréhension approfondie de l'efficacité ainsi que des mécanismes d'action de l'inhibiteur. Des répétitions expérimentales ont été effectuées pour vérifier la reproductibilité des manipulations. Le chapitre suivant sera dédié à la présentation et à la discussion exhaustives de l'ensemble des données obtenues au cours de cette étude.

Chapitre III : Résultats et Discussion

I. Introduction

La corrosion est un processus complexe qui implique diverses approches expérimentales employées pour évaluer le taux de corrosion et comprendre les mécanismes sous-jacents. Dans ce chapitre, nous avons examiné le comportement des alliages cupro-nickel, notamment Cu-10Ni et Cu-30Ni, dans une solution corrosive de NaCl 3% en conditions d'absence et de présence de :

- 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) ;
- 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH);
- 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS).

Ainsi, nous avons utilisé des techniques de mesure électrochimique, notamment :

- Les courbes de polarisation potentiodynamique ;
- La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- Analyse de surface en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse par dispersion d'énergie (EDX).

II. Evaluation de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-30Ni et Cu-10Ni

II.1 Etude électrochimique

II.1.1 Suivi du potentiel libre

La Figure 31 dévoile la trajectoire du potentiel libre (OCP) du Cu-30Ni et du Cu-10Ni obtenues à 1000 tr.min^{-1} dans une solution à 3 % de NaCl au cours du temps, à la fois en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT, enregistrée sur une période d'une heure.

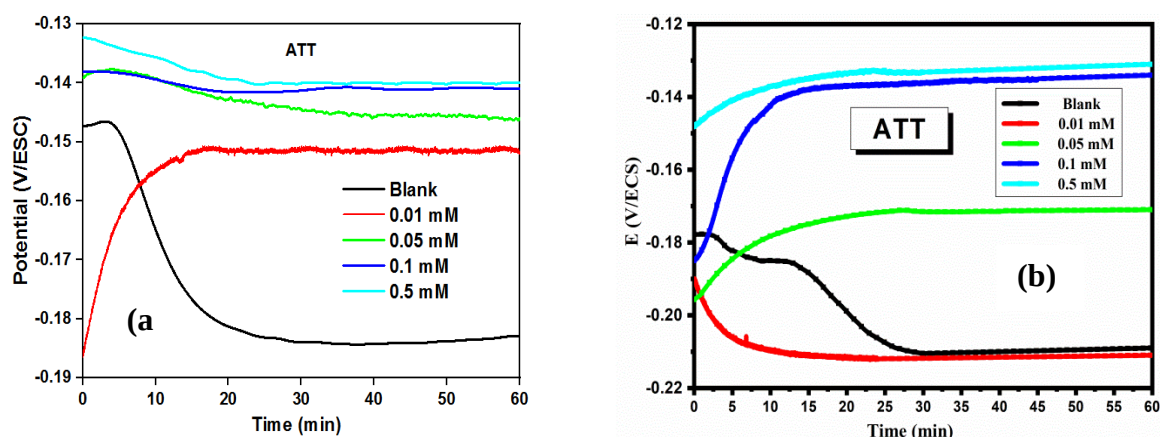


Figure 31. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des alliages (a) Cu-30Ni et (b) Cu-10Ni dans une solution NaCl 3% à la fois en l'absence et en présence de différentes concentrations d'ATT.

En l'absence de l'inhibiteur, et pour les deux alliages étudiés, Le potentiel de corrosion (E_{corr}) présente une tendance à se déplacer vers des valeurs plus négatives au cours des premières minutes, par la suite un état de stabilité est atteint avec des valeurs de -183 et -209 mV/ESC pendant les premières 25 minutes pour les alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni respectivement. La variation immédiatement après l'immersion de l'électrode peut s'expliquer du fait de la dissolution de la couche d'oxyde natif [162]. Au terme de cette période transitoire, E_{corr} devient stable. Cela pourrait être le résultat suite à la constitution d'une couche de produits de corrosion dans le cas de témoin, cette couche se compose essentiellement de CuO, NiO, CuCl_2 [163].

En la présence d'ATT, et d'après les courbes de la Figure 31, Il est évident que le potentiel prend une tendance de plus en plus cathodique à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Il augmente de -183 à -140 mV/ESC pour Cu-30Ni et de -209 à -131 mV/ESC pour Cu-10Ni après 60 minutes d'immersion pour les concentrations de 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,5 mM en ATT. Ce déplacement est attribuable au ralentissement de la réaction anodique de dissolution des alliages, provoqué par l'interaction de la molécule d'ATT. On observe des variations de potentiel, principalement vers des valeurs plus négatives, pouvant être expliquées par des interruptions locales du film de protection à la surface des électrodes.

II.1.2 Polarisation potentiodynamique

Nous avons opté pour des mesures de polarisation potentiodynamique dans le but d'examiner en détail les mécanismes et les taux des réactions anodiques et cathodiques. Les courbes de polarisation se sont développées en adoptant une approche potentiodynamique, avec une

vitesse de balayage de 1 mV/s, en partant du potentiel libre de corrosion et en se déplaçant dans le domaine cathodique vers des potentiels de plus en plus négatifs jusqu'à une surtension de -1 V/ECS et dans le domaine anodique en se déplaçant vers des potentiels de plus en plus positifs jusqu'à une surtension de 0,4 V/ECS. Ces courbes de polarisation ont pris forme après une heure d'exposition de l'électrode à la solution électrolytique, marquant le début de l'expérience au potentiel de corrosion en circuit ouvert (E_{corr}). Par la suite, nous avons effectué à l'enregistrement des courbes de polarisation cathodique et anodique en utilisant des tracés indépendants.

Les figures 32 et 33 exposent les courbes de polarisation cathodique et anodique des alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni obtenues à 1000 tr.min⁻¹ dans une solution de NaCl 3% à différentes concentrations d'ATT. Le tableau 6 groupe les paramètres électrochimiques extraits des courbes cathodiques.

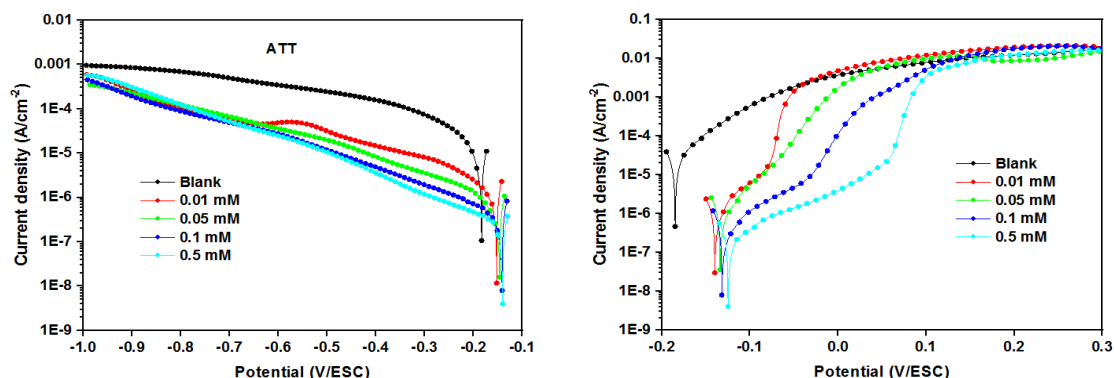


Figure 32. Courbes cathodiques et anodiques de l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3 % en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT

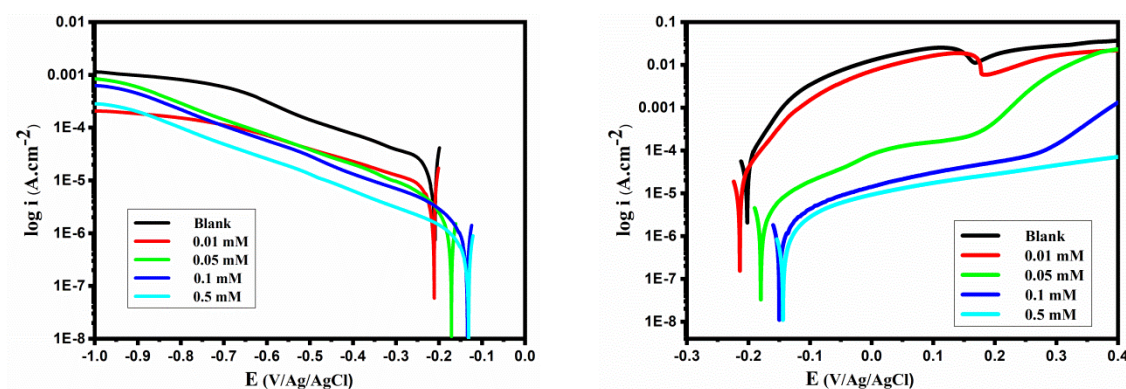


Figure 33. Courbes cathodiques et anodiques de l'alliage Cu-10Ni dans une solution NaCl 3 % en l'absence et en présence de différentes concentrations d'ATT

En l'absence d'inhibiteur, l'analyse de la courbe cathodique illustrée dans les figures 32 et 33 pour les deux alliages révèle un domaine initial situé entre le potentiel de corrosion et -0,4 V/ECS. Dans ce contexte, le courant de réduction de l'oxygène évolue de manière significative en réaction à la surtension cathodique, la densité du courant de corrosion cathodique devient lente et qui correspond au mécanisme de corrosion mixte [86,163]. Cela témoigne que la couche de produits de corrosions formée est essentiellement à base de cuivre. Ce domaine est ensuite marqué par une phase de courants cathodiques constants qui désigne au courant limite de diffusion de l'oxygène. Deslouis et col [164] ont également noté un comportement similaire lors de leur investigation sur la corrosion du cuivre en milieu neutre et aéré.

Sur les courbes anodiques des alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni dans NaCl 3%, on peut déterminer trois zones :

- Une portion linéaire qui s'étend jusqu'au potentiel ECR, marqué par la densité de courant de corrosion maximale, i_{CR} . Dans cette région, l'électrolyte demeure clair, indiquant la formation de l'ion complexe $CuCl_2^-$ [165] ;
- La deuxième phase de la courbe montre une diminution de la densité de courant de corrosion jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur i_p (3,526 $mA \cdot cm^{-2}$ pour Cu-30Ni et 11,10 $mA \cdot cm^{-2}$ pour Cu-10Ni). Cette diminution s'accompagne de la constitution d'une couche grise qui se développe sur les bords de l'échantillon. Lorsque le courant de corrosion atteint la valeur i_p , la surface de l'électrode est entièrement enveloppée par cette couche gris;

- La troisième phase de la courbe se caractérise par une légère augmentation de la densité de courant de corrosion jusqu'à atteindre une valeur constante i_L .

Les courbes cathodiques illustrées dans les Figures 32 et 33 montrent que, l'addition de l'ATT en faible quantité (0,01mM) semble avoir un effet remarquable surtout pour l'alliage Cu-30Ni.

À partir de 0,01 mM d'inhibiteur, il est clairement notable une décroissance significative des densités de courants cathodiques, et cette tendance s'accroît davantage au fur et à mesure l'accroissement de la concentration d'inhibiteur, elle passe de 16,81 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 18,97 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en absence d'inhibiteur à 0,273 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 0,831 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en présence de 0.5 mM en ATT pour les alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni respectivement. Ces résultats illustrent un retard des réactions cathodiques et anodiques induit par l'ATT pour les deux alliages. De plus, il est important de souligner que le potentiel de corrosion (E_{corr}) subit une diminution d'à peine 85 mV, mettant en évidence le rôle de l'inhibiteur en tant qu'inhibiteur mixte à dominante anodique. Ainsi, l'ATT crée une barrière protectrice qui empêche la surface de Cu10Ni et Cu 30Ni de se corroder dans une solution de NaCl à 3 %.

Tableau 6. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice, obtenus par les courbes de polarisation, de la corrosion du Cu-30Ni et le Cu-10Ni sans et avec différentes concentrations de ATT dans une solution de NaCl à 3%

[ATT] (mM)	E_{corr} (mV/ESC)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	EI (%)
Cu-30Ni					
0	-183	16,810	-171	51	-
0,01	-152	1,746	-186	46	89,59
0,05	-146	0,928	-260	46	94,45
0,1	-141	0,458	-252	75	97,28
0,5	-140	0,273	-250	93	98,38
Cu-10Ni					
0	-209	18,97	-287,4	92,7	-
0,01	-211	7,26	-255,2	92,8	61,75
0,05	-171	2,57	-207,6	162,1	86,45
0,1	-134	1,43	-206,4	190,1	92,46
0,5	-131	0,831	-205,1	225,4	95,62

Après une analyse minutieuse des données expérimentales illustrées dans les figures 32 et 33, ainsi que des paramètres électrochimiques fournis dans le Tableau 6, l'inhibiteur examiné inhibe efficacement le processus de corrosion du Cu-30Ni et Cu-10Ni dans un milieu neutre.

En outre, nos conclusions mettent en lumière le taux de corrosion du Cu-10Ni diminue proportionnellement à l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Cette tendance est attribuée à l'augmentation de l'efficacité d'inhibition (%IE), qui atteint une valeur élevée de 98,38% avec Cu-30Ni et de 95,62% avec Cu-10Ni à 0,5 mM.

En effet, l'introduction de nickel dans l'alliage provoque une amélioration de l'efficacité inhibitrice, entraînant ainsi une augmentation de la résistance du film passif. Par conséquent, l'alliage affiche une résistance accrue à la corrosion et une nette optimisation notable de l'efficacité d'inhibition. Le taux de corrosion augmente selon l'ordre suivant (Cu-30Ni < Cu-10Ni).

II.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) constitue une technique non destructive fréquemment employée pour explorer le comportement électrochimique des matériaux. C'est un outil efficace afin d'acquérir une compréhension approfondie des processus physico-chimiques qui ont lieu à la surface des deux systèmes analysés, à savoir (Cu-30Ni/ATT/3% NaCl) et (Cu-10Ni/ATT/3% NaCl) obtenues à 1000 tr.min⁻¹. Pour évaluer l'efficacité d'inhibition des couches d'ATT à différentes concentrations (0,05 mM, 0,01 mM, 0,1 mM et 0,5 mM) et à différents temps d'immersion (1 h, 4 h, 24 h, 48 h et 72 h), on a effectué des mesures d'EIS dans une solution de NaCl à 3%.

II.1.3.1 Effet de concentration

La figure 34, 35 et 36 présente les diagrammes d'impédances électrochimiques enregistrées sur le plan de Nyquist, Bode, et phase des alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni obtenues à 1000 tr.min⁻¹ dans une solution de NaCl à 3%, les mesures d'EIS se sont déroulées en absence d'ATT ainsi qu'en présence de diverses concentrations. Le tableau 7 liste les paramètres d'impédance électrochimique obtenus grâce à l'ajustement des courbes d'impédance. Pour rappel, l'efficacité d'inhibition des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique a été déterminée selon (Eq. 40) [166]:

$$IE \% = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \cdot 100 \quad \text{Eq. 40.}$$

Ou R_{ct}^0 and R_{ct}^i représentent la résistance de transfert de charge sans et avec un inhibiteur, respectivement.

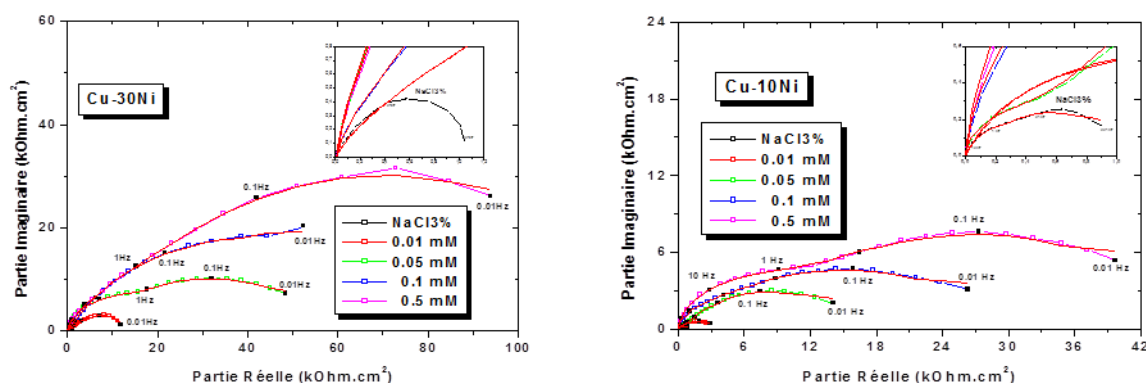


Figure 34. Les diagrammes de Nyquist de Cu-30Ni et Cu-10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une soltion NaCl 3%

En absence d'inhibiteur, Les diagrammes de Nyquist ont révélé deux boucles capacitives, indiquant un processus de transfert de charge et de diffusion d'oxygène [167]. Cependant, avec l'inclusion de l'inhibiteur, il est clair qu'il y a deux boucles capacitives qui ont été observées, et leur taille a augmenté proportionnellement à l'accroissement de la concentration d'ATT. La contribution à haute fréquence (au-dessus de 10 Hz), représentée par (R_f , C_f), est attribuée à la nature diélectrique des produits de corrosion (C_f), cela provient de la création d'une couche de surface pouvant être affectée par l'ajout d'ATT. De plus, cette contribution est également liée à la conduction ionique à travers les pores du film (R_f), tandis que la réponse observée dans la plage de fréquences moyennes de (0,1 à 1 Hz), représentée par les valeurs de (R_{tc} , C_{dl}), indique le comportement de double couche à l'interface entre les alliages (Cu-30Ni/Cu-10Ni) et l'électrolyte. Ce comportement est accessible grâce à la porosité du film de surface, représentée par C_{dl} , est couplé avec la résistance de transfert de charge R_{tc} . La contribution de processus faradiques supplémentaires possibles à la surface des alliages tels que l'oxydation-réduction du (Cu-30Ni/Cu10Ni) est représentée par la partie basse fréquence (en dessous de 0,1 Hz) (R_f , C_f) [168,169]. Les courbes de Bode illustrées dans la figure 35 mettent en évidence que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur est corrélé à une élévation du module d'impédance. Ceci confirme que l'ATT est adsorbé à la surface du deux alliages Cu-30Ni et Cu10Ni, indiquant leur capacité de protection [35].

De plus, les diagrammes d'impédance électrochimique ont été ajustés avec des circuits électriques comportant deux constantes de temps, comme indiqué dans la figure 37. Ce

modèle est composé de R_s : la résistance de la solution ($\Omega.cm^2$), R_f : la résistance de conduction ionique à travers le film d'inhibiteur, C_f : la capacité représentant la propriété diélectrique du film, R_{tc} : la résistance de transfert de charge et C_{dl} : la capacité de la double couche.

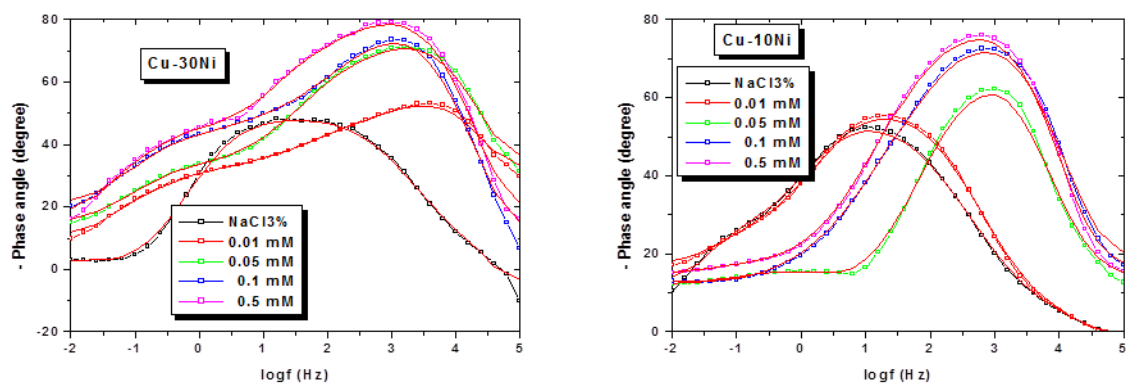


Figure 35. Les diagrammes de Bodet de Cu-30Ni et Cu-10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une soltion NaCl 3%

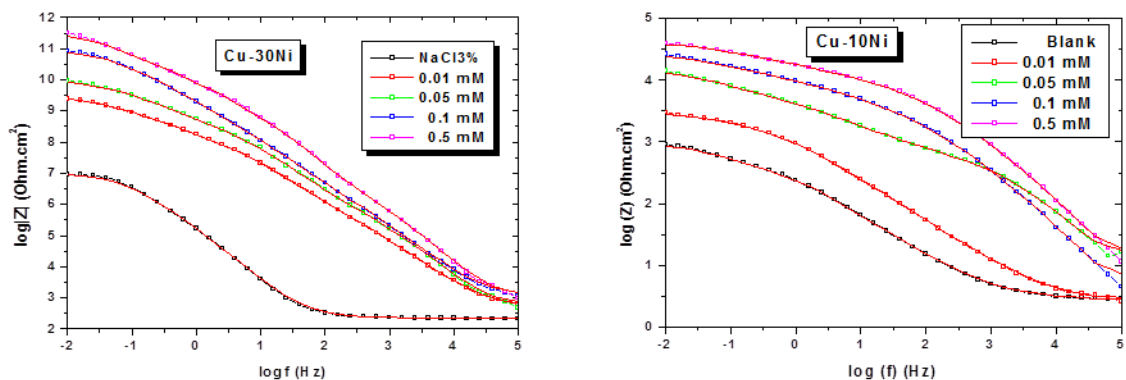


Figure 36. Les diagrammes de phase de Cu-30Ni et Cu-10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une soltion NaCl 3%

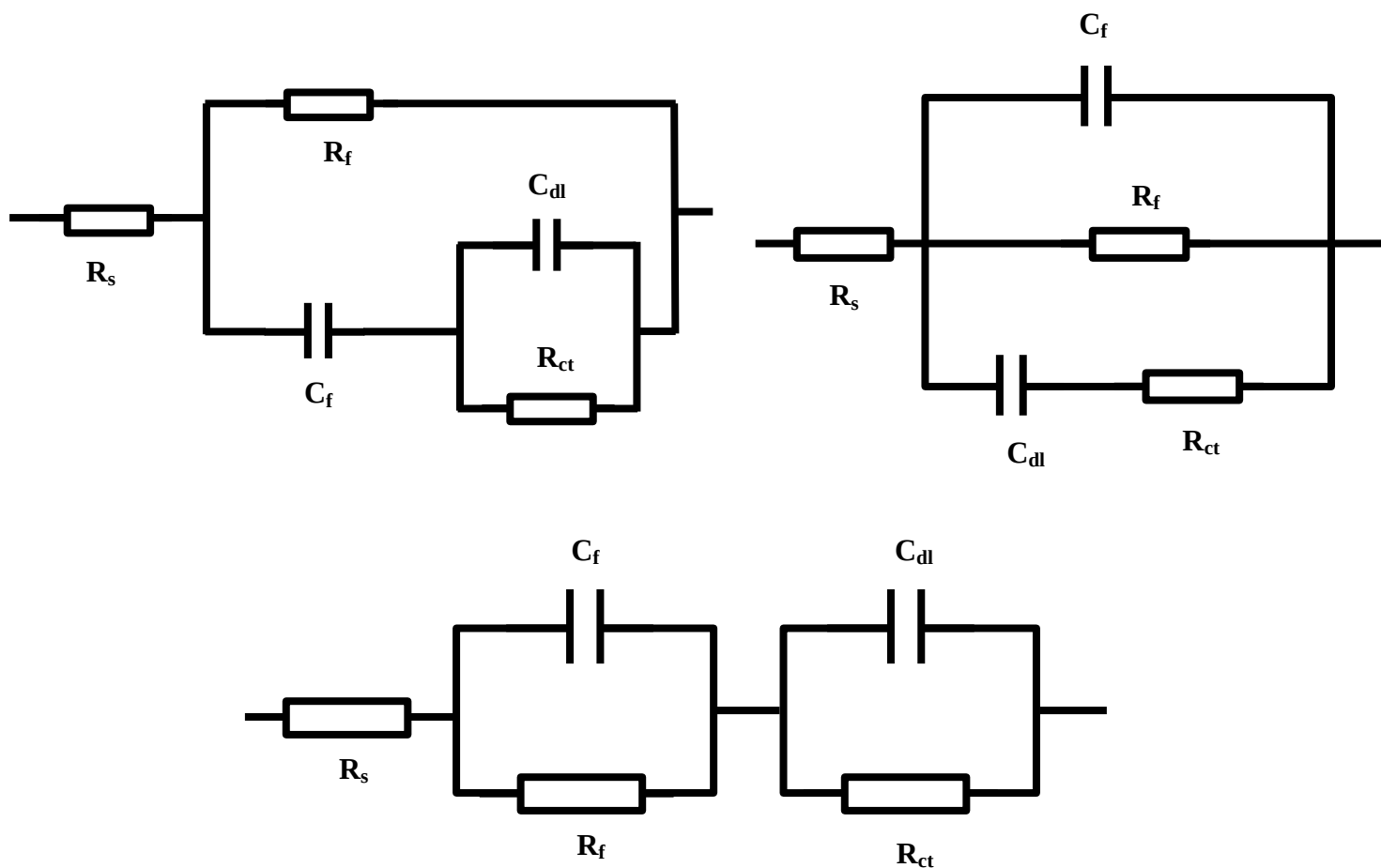


Figure 37. Circuits électriques avec deux constantes de temps

Tableau 7. Paramètres d'impédance du Cu-30Ni et Cu10Ni en absence et en présence de différentes concentrations d'ATT dans une solution NaCl 3%

C (mM)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_f ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	IE %
Cu-30Ni						
0	1,44	-	-	0,938	169,6	-
0,01	1,48	5,100	3,121	10,880	157,3	91,37
0,05	1,02	19,23	1,307	40,290	26,73	97,67
0,1	1,69	23,08	1,723	48,980	22,08	98,08
0,5	1,32	25,65	1,551	157,15	13,73	99,37
Cu-10Ni						
0	2,656	0,267	9,414	0,844	1886	-
0,01	2,281	0,962	2,614	2,320	686	60,83
0,05	2,017	0,992	2,531	16,825	94,59	85,51
0,1	1,905	5,087	0,494	23,55	67,58	92,57
0,5	1,675	10,18	0,247	45,37	35,08	94,22

La valeur élevée de C_{dl} du Cu-30Ni et Cu10Ni en absence d'inhibiteur indique la présence des produits de corrosion sur la surface des alliages. De plus, l'introduction d'ATT cause une augmentation de R_{ct} et une diminution de C_{dl} , ce qui indique un remplacement progressif des sites vacants par l'inhibiteur à la surface des alliages.

On outre, l'efficacité inhibitrice augmente proportionnellement à la concentration de l'inhibiteur, atteignant un maximum de 99,37% pour Cu-30Ni et 94,22% pour Cu-10Ni à 0,5 mM d'ATT, cette résistance accrue à la corrosion, ainsi que l'amélioration de l'efficacité d'inhibition, sont des conséquences directes de l'incorporation de nickel dans l'alliage. Ces conclusions correspondent parfaitement aux résultats dérivés des courbes de polarisation potentiodynamique (PDP), confirmant que le taux de corrosion augmente selon l'ordre suivant (Cu-30Ni < Cu-10Ni).

II.1.3.2 Effet d'immersion

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sur des solutions non inhibées ou inhibées à différents temps d'immersion examinent la résistance à la corrosion de Cu-30Ni et Cu10Ni obtenues à 1000 tr.min^{-1} dans une solution NaCl 3% sont présentés aux figures 38, 39, et 40. Le tableau 8 rassemble les résultats des paramètres électrochimiques collectés des mesures EIS effectuées sur les deux alliages à différents temps d'immersion à une concentration optimale d'ATT dans une solution NaCl 3%. À partir des courbes de Nyquist (Figure 38), chaque courbe montre deux boucles capacitatives [170], qui sont plus facilement identifiables dans les diagrammes de Bode. Par conséquent, on observe que le diamètre des boucles capacitatives augmente proportionnellement à l'augmentation du temps d'immersion, tandis que le taux de corrosion diminue. De plus, le graphique $|Z|$ vs fréquence (figure 40), il est noté une évolution de manière significative d'angle de phase maximal avec l'augmentation de la durée d'immersion, et il se déplace vers des fréquences plus élevées. En particulier, à 24 heures, l'angle de phase devient de 80° pour Cu-30Ni, et à 72 heures, l'angle de phase devient proche de 85° pour Cu-10Ni. Ces caractéristiques des diagrammes de Bode indiquent que le film devient plus protecteur à mesure que la période d'immersion s'allonge [171]. Cette augmentation augmente l'activité chimique de l'ATT, ce qui favorise l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de deux alliages (Cu-30Ni/Cu-10Ni). De plus, d'après les informations présentées dans le tableau 8, l'ajout d'ATT au milieu de solution occasionne une augmentation significative des valeurs de R_{tc} à mesure que la durée d'immersion augmente. A noter que les valeurs de C_{dl} montrent une tendance à la diminution, tandis que les valeurs de c_{ct}

augmentent. Cette observation suggère que l'inhibiteur est efficace pour la formation de films d'adsorption inhibiteurs à la surface du Cu-30Ni et du Cu-10Ni.

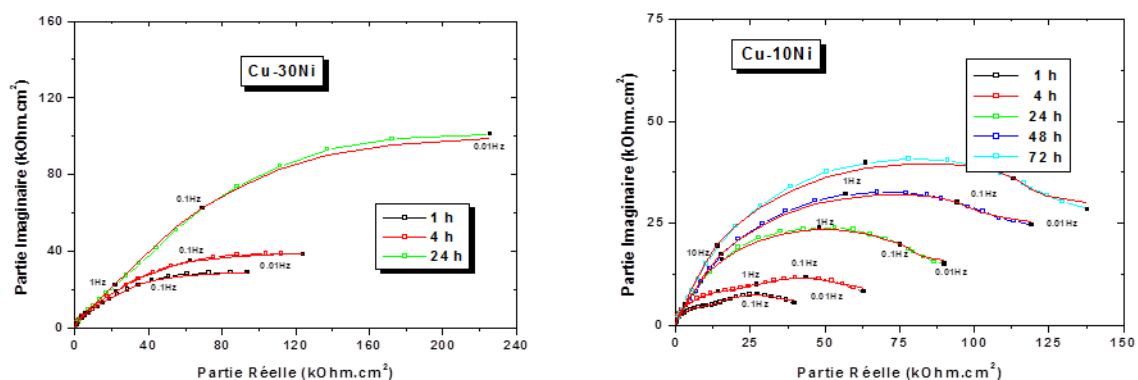


Figure 38. Les diagrammes de Nyquist de Cu-30Ni et Cu-10Ni 0,5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion

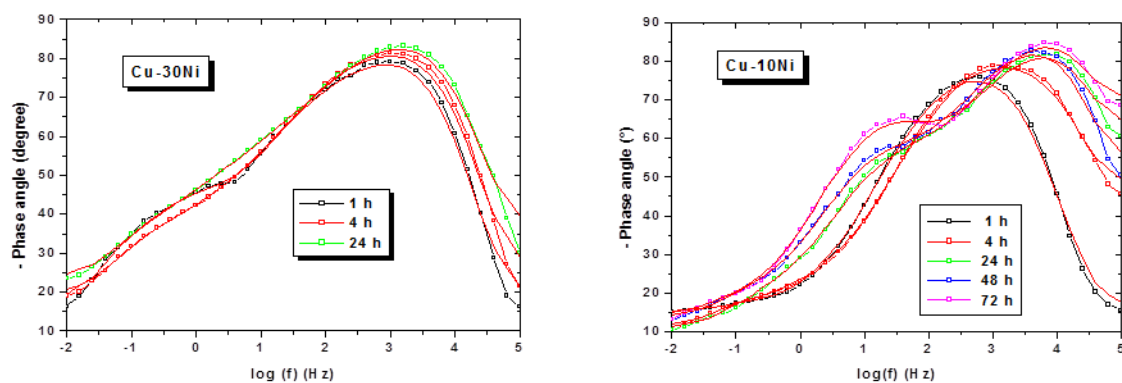


Figure 39. Les diagrammes de Bode et phase de Cu-30Ni et Cu-10Ni avec 0,5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion

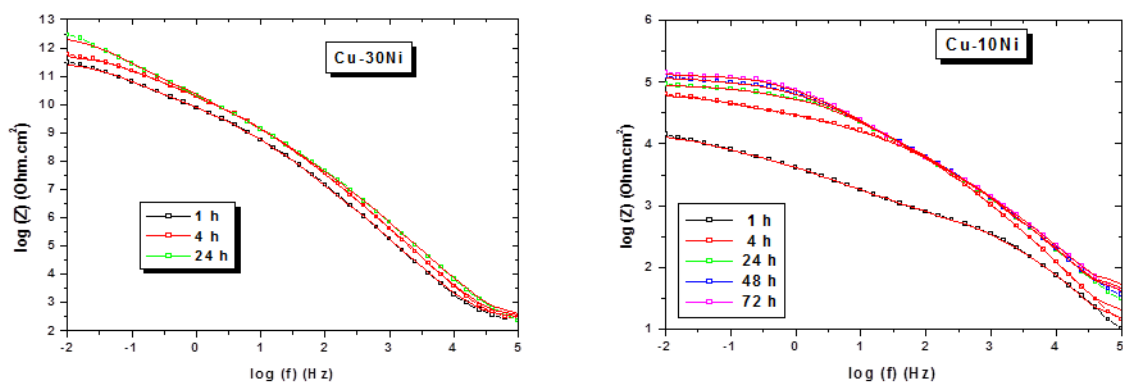


Figure 40. Les diagrammes phase de Cu-30Ni et Cu-10Ni avec 0,5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion

Tableau 8. Paramètres d'impédance électrochimique de Cu-30Ni et Cu10Ni avec 0,5 mM d'ATT dans une solution NaCl 3% à différents temps d'immersion

Time (h)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_f ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Cu-30Ni					
1	1,32	25,65	1,55	157,15	13,73
4	1,44	32,59	0,77	174,41	12,14
24	1,76	42,88	0,58	380,42	3,76
Cu-10Ni					
1	1,675	10,18	0,247	45,37	35,08
4	1,903	14,16	0,112	67,17	23,69
24	1,898	21,41	0,074	80,99	19,65
48	1,954	20,65	0,077	123,05	12,93
72	1,896	17,48	0,091	144,92	10,98

II.2 Isotherme d'adsorption

En général, l'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal/solution est considérée comme la phase initiale du mécanisme d'inhibition dans les environnements corrosifs. Cette interaction peut prendre diverses formes pour les molécules organiques, se manifestant sous plusieurs modes d'adsorption potentiels à l'interface métal/solution.:

- L'attraction électrostatique entre le métal chargé et les molécules chargées ;
- L'interaction des doublets libres des molécules avec le métal ;
- L'interaction des électrons π avec le métal ;
- Une combinaison des interactions (1) et (3) [172].

Comme mentionné précédemment, la prévention de la corrosion des métaux par des composés organiques repose sur leur aptitude à se fixer sur la surface du métal. Il existe deux principales formes d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. La nature du métal, sa charge, la structure chimique du composé organique, de même que la composition de l'électrolyte sont des facteurs qui influencent ce processus.

L'adsorption physique est conditionnée par la charge électrique de la surface métallique et de la présence de molécules chargées dans la solution. Elle repose sur les interactions électrostatiques entre ces charges.

L'adsorption chimique, en revanche, est caractérisée par un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" non saturées à la surface du métal. Cela favorise la formation de liaisons datives et covalentes respectivement. Le transfert d'électrons se produit généralement à travers les orbitales des molécules organiques contenant des électrons faiblement liés. Toutefois, cela peut aussi survenir grâce aux électrons π présents dans les molécules comportant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques. Ainsi, les composés organiques se distinguent par la présence d'au moins un groupe fonctionnel qui joue le rôle de centre actif lors du processus de chimisorption. La présence de substituants au sein de ce groupe fonctionnel influe sur la densité électronique, ce qui peut entraîner une variation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion.

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface métallique (θ) sont calculées à partir des courbes d'impédance électrochimique pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu neutre. L'équation en usage se présente de la manière suivante (Eq. 41):

$$\theta = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \quad \text{Eq. 41.}$$

Où R_{ct}^0 and R_{ct}^i représentent respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec l'addition de l'inhibiteur.

Différents types d'isothermes, tels que Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich ont été testés pour analyser les données (figure 41). Ces isothermes permettent de relier le taux de recouvrement (θ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur (C_{inh}) peut être calculé à l'aide des équations suivantes [173] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Eq. 42.}$$

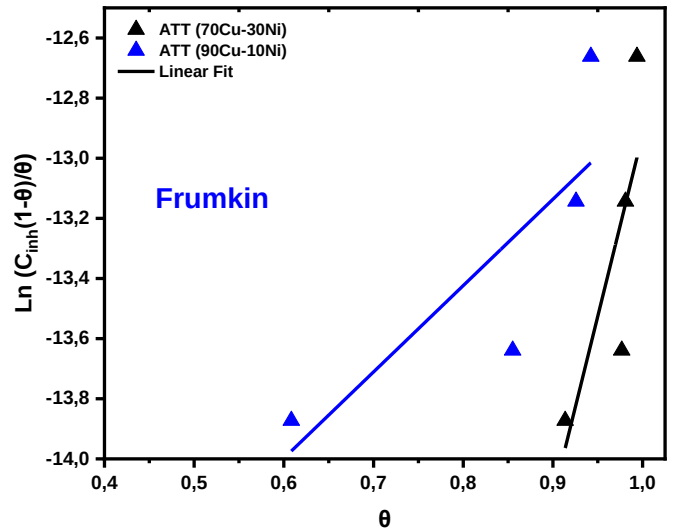
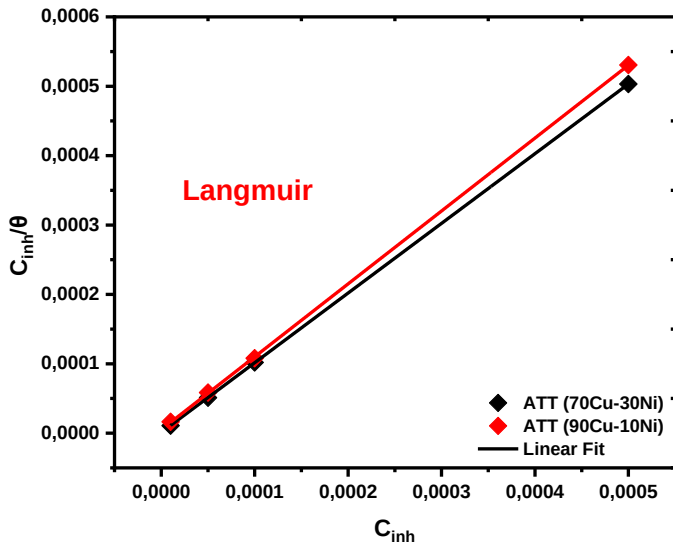
$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2a\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Eq. 43.}$$

$$e^{-2a\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Eq. 44.}$$

$$\log \theta = \frac{1}{n \log C_{inh}} + \log K_{ads} \quad \text{Eq. 45.}$$

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

Les valeurs de θ nous donnent un aperçu des isothermes d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface, cela simplifie le calcul de paramètres thermodynamiques caractérisant l'interaction entre le métal et l'inhibiteur.



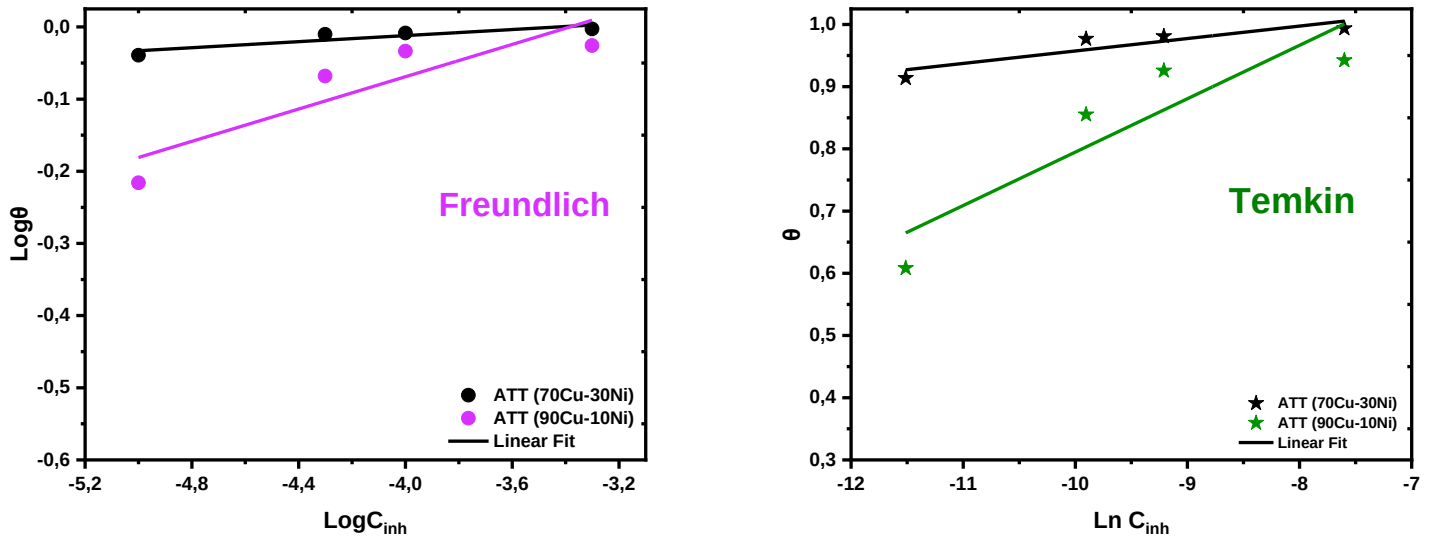


Figure 41. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin, Temkin, et Freundlich de Cu-30Ni et Cu-10Ni dans une solution NaCl 3% en présence d'ATT

D'après la Figure 41, les valeurs de θ ont adaptées à diverses isothermes d'adsorption. L'isotherme de Langmuir a montré le meilleur ajustement, avec une pente unitaire et un coefficient de régression (R^2) proche de 1. Cette observation confirme que l'isotherme de Langmuir prédomine dans le mécanisme d'adsorption de l'ATT sur les alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni [174].

De plus, l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 a été déterminée à partir des valeurs de K_{ads} selon (Eq. 46) [175]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,55 K_{ads}) \quad \text{Eq. 46.}$$

Le signe négatif témoigne que le processus d'adsorption de l'ATT est thermodynamiquement favorisé. Les résultats concernant la constante d'équilibre, le coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption du MTS sur Cu-30Ni et Cu-10Ni dans NaCl 3% sont illustrés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Constante d'équilibre, coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de l'ATT sur Cu-30Ni et Cu-10Ni dans une solution de NaCl 3%

Inhibiteur	Isotherme	K_{ads} (L/mol)	(R²)	- ΔG_{ads}⁰ (kJ/mol)
ATT (Cu-30Ni)	Langmuir	0,895 10 ⁶	1	43,92
	Frumkin	0,04	0,64	1,98
	Temkin	0,86	0,82	9,58
	Freundlich	13,90	0,82	16,49
ATT (Cu-10Ni)	Langmuir	0,189 10 ⁶	0,99	40,18
	Frumkin	0,07	0,68	3,36
	Temkin	0,61	0,81	8,73
	Freundlich	2,64	0,79	12,36

Dans la littérature, une valeur d'énergie libre d'adsorption allant jusqu'à -20 kJ/mol indique une adsorption physique, tandis qu'une valeur d'énergie libre d'adsorption plus négative que -40 kJ/mol indique une adsorption chimique. Ainsi, ces valeurs respectivement égales à - 43,94, -40,18 $Kj.mol^{-1}$ pour Cu-30Ni et Cu-10Ni, respectivement. Par conséquent, l'ATT est adsorbé par adsorption chimique sur la surface des alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni [176].

II.3 Effet de température

L'impact de la température sur la vitesse de la corrosion revêt une importance capitale pour élucider les mécanismes de corrosion et l'efficacité des inhibiteurs. En général, les réactions chimiques et électrochimiques s'accélèrent avec l'augmentation de la température. Cette variable peut également altérer la réaction des matériaux dans un environnement corrosif particulier, de même elle peut impacter l'efficacité des agents inhibiteurs. Effectivement, avec l'accroissement de la température, des variations significatives se produisent dans l'efficacité des inhibiteurs.

L'élévation de la température tend généralement à promouvoir la désorption de l'inhibiteur de la surface métallique, engendrant ainsi une dissolution accélérée des composés organiques ou

des complexes formés. Cela peut affaiblir la résistance à la corrosion du matériau [177]. Plusieurs études ont porté sur l'impact de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, particulièrement dans des environnements neutres [178–180]. Ces recherches ont examiné l'effet de la température, généralement entre 293 et 323 K, sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour la protection des alliages cupro-nickel dans des solutions de NaCl à 3 %. Les conclusions de ces recherches indiquent, dans l'ensemble, une tendance à la baisse de l'efficacité des inhibiteurs à mesure que la température augmente.

Il a été démontré que, au fur et à mesure que la température augmente, seules quelques molécules d'inhibiteur conservent leur efficacité inhibitrice par rapport à leur comportement à basse température [181]. Afin d'examiner l'influence de la température sur l'efficacité de l'ATT, des courbes de polarisation ont été obtenues pour le Cu-30Ni en présence de 0,5 mM d'ATT dans une solution de NaCl à 3 %. Ces investigations se sont déroulées sur une plage de températures, allant de 293 K à 323 K, suite à une période d'immersion de 60 minutes dans le milieu corrosif. La figure 42 illustre l'effet de la température sur les courbes de polarisation de Cu30Ni en milieu NaCl 3 % en présence de 0,5 mM d'ATT. Les paramètres électrochimiques dérivés de l'extrapolation des pentes des courbes de polarisation de Tafel, sont consignées dans le tableau 10.

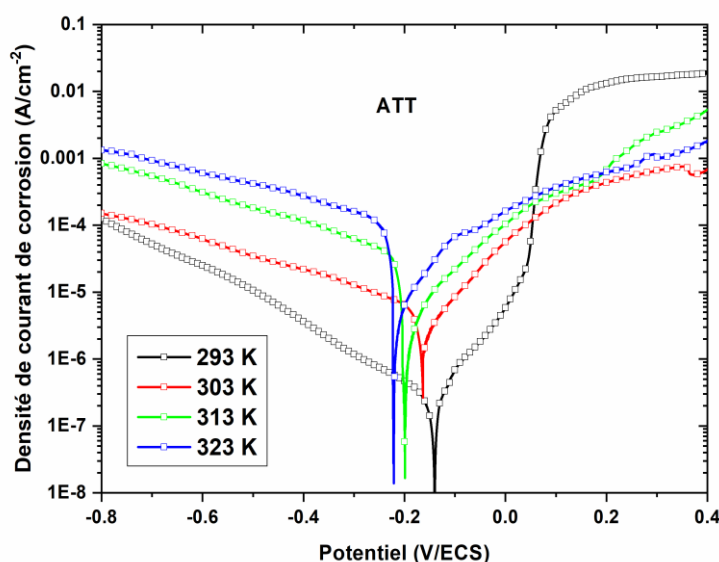


Figure 42. Courbes de polarisation de Cu-30Ni à différentes températures dans une solution NaCl 3% en présence de 0,5 mM de ATT

Tableau 10. Paramètres électrochimiques Cu-30Ni à diverses concentrations d'ATT dans NaCl 3% et à différentes températures

[C] (mM)	T (K)	E _{corr} (mV/SEC)	I _{corr} (μA/cm ²)	-b _c (mV/dec)	b _a (mV/dec)	EI (%)
3%NaCl						
0	293	-183	16,810	-171	51	-
	303	-188	118,79	-277	48	-
	313	-229	443,74	-470	79	-
	323	-252	1015	-722	146	-
ATT						
0,5	293	-140	0,273	-250	115	98,38
	303	-163	5,37	-367	123	95,48
	313	-204	34,32	-369	143	92,27
	323	-223	103,75	-409	91	89,78

L'analyse des paramètres électrochimiques révèle des informations cruciales :

- Les courbes de polarisation cathodiques demeurent parallèles, suggérant que, pour la concentration d'ATT étudiée et dans l'ensemble de la gamme de température examinée, la réduction de l'oxygène à la surface de l'alliage Cu-30Ni suit un mécanisme identique ;
- L'accroissement de la température engendre une augmentation de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sur toute l'amplitude des températures examinées, confirmant ainsi une accélération des cinétiques de corrosion du Cu-30Ni. Les courants de corrosion augmentent progressivement et rapidement dans le milieu corrosif seul (NaCl 3%), signifiant une dissolution métallique plus marquée avec l'élévation de la température. En revanche, l'accroissement du courant de corrosion en présence d'inhibiteurs est moins marqué que dans le cas du témoin. Ces constatations laissent supposer que l'ATT agit à travers une adsorption physique et chimique simultanée [182] ;
- La réduction de l'efficacité inhibitrice constatée lorsque la température s'accroît, cela s'explique par l'existence d'interactions entre la surface de l'alliage et l'inhibiteur [183]. Les phénomènes en question réagissent aux variations thermiques et deviennent plus vulnérables à des températures plus élevées. Ainsi, l'élévation de la température favorise le processus de désorption au détriment de l'adsorption, ce qui entraîne une réduction du pouvoir inhibiteur de l'ATT [184].

Afin d'obtenir l'énergie d'activation pour la concentration d'ATT sous examen, nous avons exploité l'équation Arrhenius suivante [185]:

$$i_{\text{corr}} = K \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) \quad \text{Eq. 47.}$$

Où i_{corr} est la densité du courant de corrosion (A.cm^{-2}), K est un facteur pré-exponentiel, E_a^* est l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}), R est la Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température (K).

Les figures 43 et 44 présentent les graphiques d'Arrhenius de $\ln(I_{\text{corr}})$ et $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour le Cu-30Ni dans le milieu corrosif, qu'il s'agisse de l'absence ou de la présence de 0,5 mM d'ATT. En comparant les énergies d'activation obtenues en présence d'inhibiteur ($E_a^* (\text{inhi})$) avec celles en l'absence d'inhibiteur (E_a^*) nous pouvons anticiper comment l'efficacité de l'inhibiteur évolue avec la température. En 1965, Radovici a formulé une classification des inhibiteurs en utilisant cette comparaison entre les énergies d'activation en présence de l'inhibiteur ($E_a^* (\text{inhi})$) et sans inhibiteur (E_a^*). Cette classification distingue trois cas :

- Pour les inhibiteurs ($E_a^* (\text{inhi}) > (E_a^*)$), leur adsorption sur le substrat repose sur des liaisons de nature électrostatique (liaison faible). Ces interactions sont sensibles à la température, ce qui signifie que leur efficacité diminue avec l'évolution de la température ;
- Pour les inhibiteurs ($E_a^* (\text{inhi}) < (E_a^*)$), ces inhibiteurs, par opposition, montrent une augmentation de leur efficacité à mesure que la température augmente. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent de manière renforcée et solide à la surface métallique (chimisorption) ;
- Il existe une troisième catégorie d'inhibiteurs où ($E_a^* (\text{inhi}) = (E_a^*)$). Cependant, cette catégorie est rare, il convient de souligner que seulement un petit nombre de composés appartiennent à cette dernière catégorie, et leur efficacité demeure stable face aux variations de température.

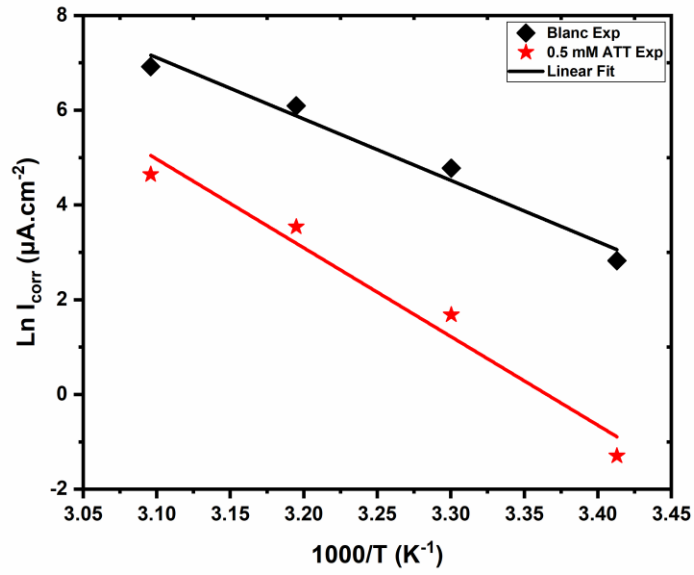


Figure 43. Variation de $\text{Ln}(i_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 0,5 mM d'ATT

Une formulation alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation suivante [186]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{RT}\right) \quad \text{Eq. 48.}$$

Où N est le nombre d'Avogadro, h est la constante de Plank, R est la constante de gaz, les ΔH_a et ΔS_a respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation.

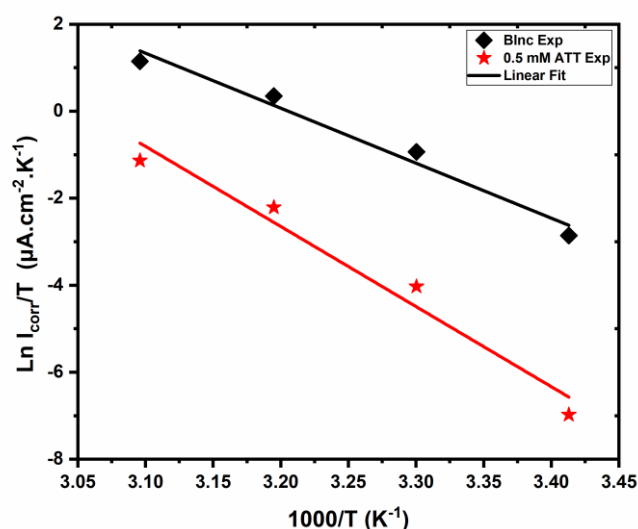


Figure 44. Variation de $\text{Ln}(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour le Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 0,5 mM d'ATT

Grâce à ces résultats, nous avons pu calculer les énergies d'activation apparentes, les enthalpies et les entropies d'activation pour Cu-30Ni, à la fois en l'absence et en présence des inhibiteurs. Les données thermodynamiques correspondantes pour l'ATT, déduites des Figures 43 et 43, sont consignées dans le tableau 11.

Tableau 11. Paramètres d'activation du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 0,5 mM d'ATT

	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (kJ mol ⁻¹)
Blanc	107,67	105,12	139,42
0.5 mM ATT	155,67	153,12	270,41

À la lumière de nos résultats, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- L'augmentation de l'énergie d'activation E_a^* en présence d'ATT est principalement attribuable aux interactions entre les hétéroatomes du composé et la surface du métal ;
- L'enthalpie ΔH_a^* positive, notamment une valeur égale à 153,12 kJ mol⁻¹ pour ATT, indique que la dissolution de l'alliage Cu-30Ni en présence d'inhibiteur est endothermique. Autrement dit, il nécessite une absorption d'énergie, ce qui témoigne de l'effet thermique du processus ;

- L'augmentation de l'entropie ΔS_a^* en présence d'ATT par rapport au témoin (NaCl 3%) indique que lors de la création du complexe entre le métal et les espèces adsorbées, il y a une diminution du désordre.

II.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX

Les images à haute résolution présentées dans les figures 45 et 47 offrent une vue détaillée des modifications interfaciales qui se produisent lorsque des échantillons de Cu-30Ni et Cu-10Ni sont exposés à une solution de NaCl à 3% pendant 24 heures en présence et en absence de concentrations variables d'ATT. Ces photographies en microscopie électronique à balayage (MEB) fournissent des données précieuses quant à la manière dont l'ATT impacte la structure ou la texture de la surface des échantillons.

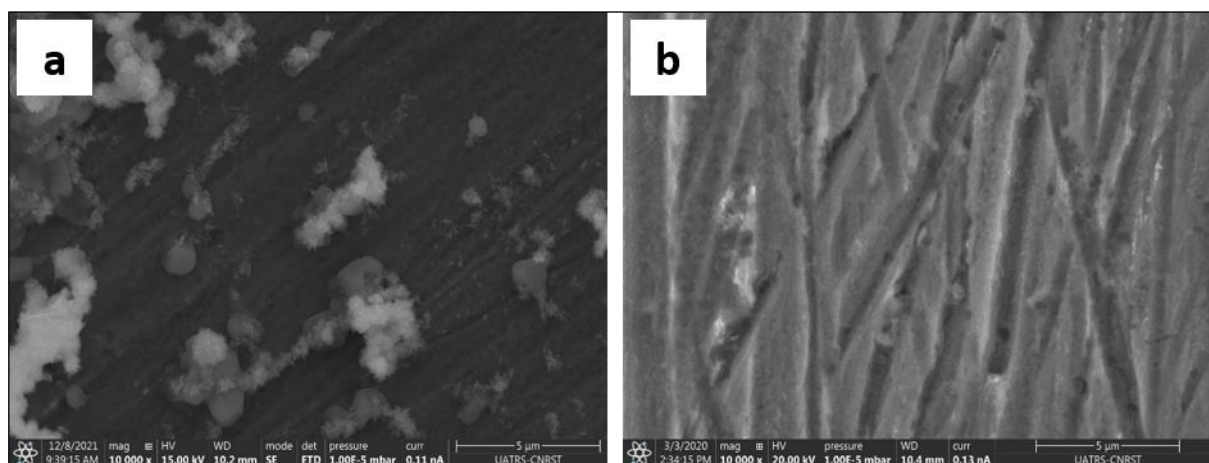


Figure 45. Micrographies SEM du Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3 % après immersion pendant 24 heures (a) sans ATT et (b) avec 0,5 mM d'ATT

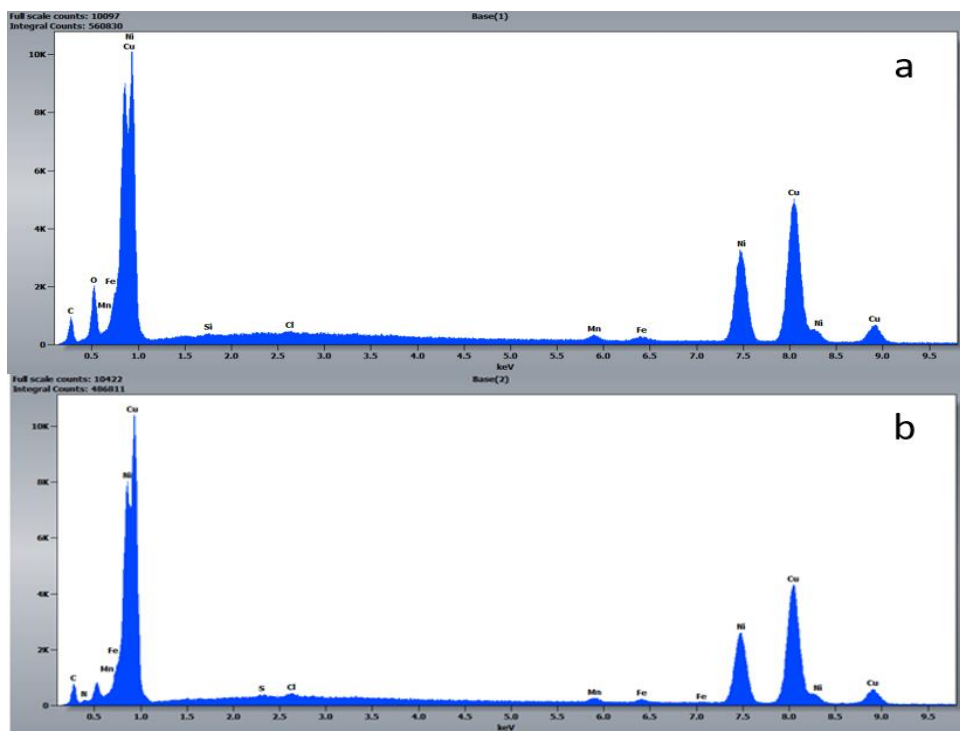


Figure 46. Spectres EDX du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% après 24 heures d'immersion (a) sans, (b) avec 0,5 mM d'ATT

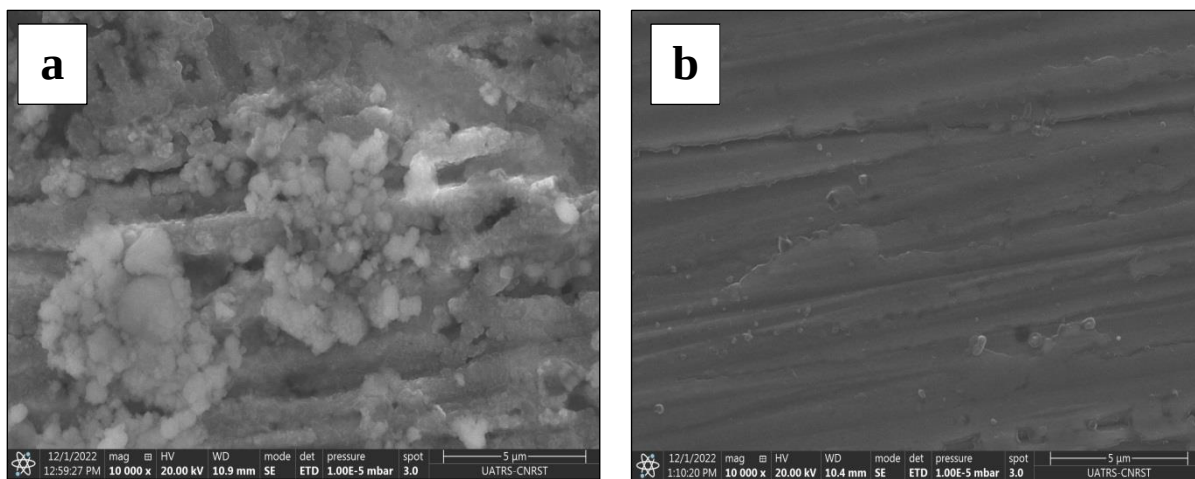


Figure 47. Micrographies SEM du Cu-10Ni dans une solution de NaCl à 3 % après immersion pendant 24 heures (a) sans ATT et (b) avec 0,5 mM d'ATT

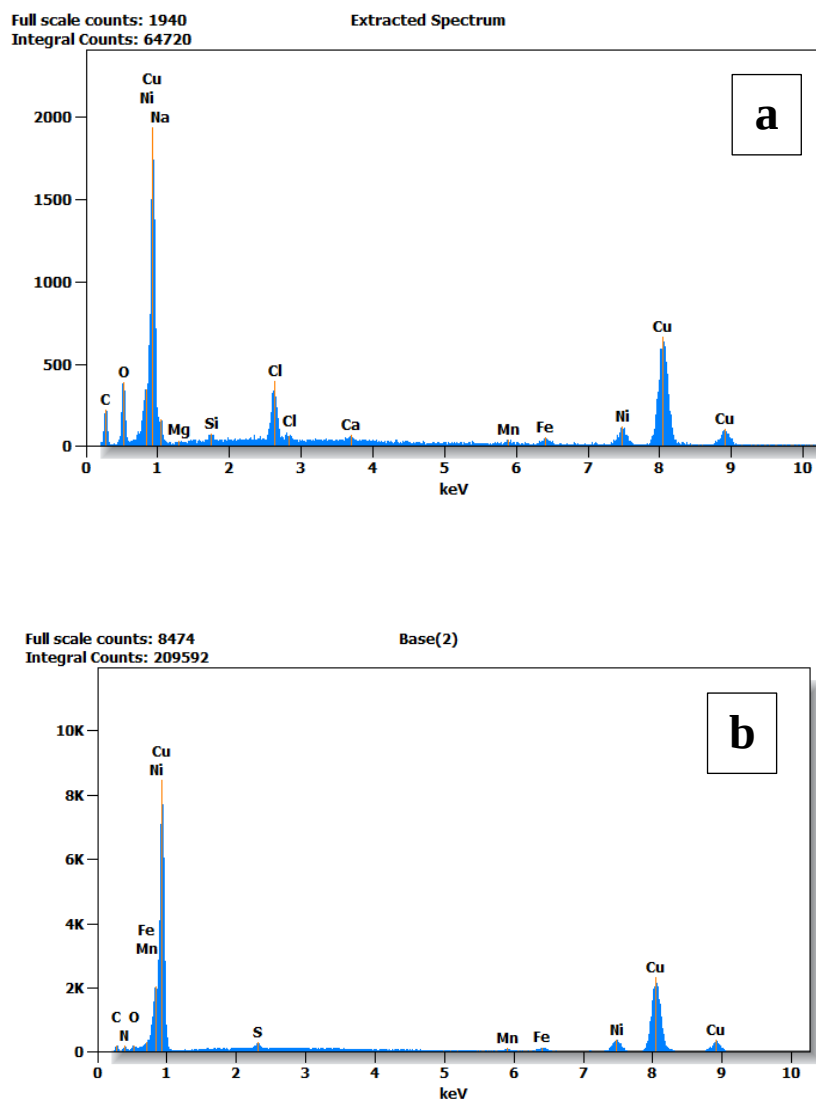


Figure 48. Spectres EDX du Cu-10Ni dans une solution NaCl 3% après 24 heures d'immersion (a) sans, (b) avec 0,5 mM d'ATT

Il est discernable que, en l'absence d'un inhibiteur (Figures 45a et 47a), la corrosion affecte de manière substantielle la surface du Cu-30Ni et du Cu-10Ni, devenant poreuse, rugueuse et entièrement recouverte de produits de corrosion. En revanche, avec l'introduction d'ATT dans l'environnement neutre, la surface des échantillons (Figures 45b et 47b) établit une barrière robuste de protection à la surface du métal, entraînant ainsi une nette réduction du taux de corrosion. Cela peut être confirmé par une analyse EDX ; les figures 46 et 48 présentent les spectres EDX du Cu-30Ni et du Cu-10Ni dans une solution de NaCl à 3 %, avec ou sans ajout d'ATT. Selon les spectres EDX (Figures 46a 48a). La composition atomique du Cu-30Ni se compose de 9,8 % de chlore, 42 % de cuivre et 18,7 % d'oxygène.

En revanche, le Cu-10Ni présente une composition de 4,4 % de chlore, 37,5 % de cuivre et 19,3 % d'oxygène, ce qui confirme la formation de CuCl, CuCl₂ et Cu₂O. De plus, de nouveaux pics sont observés (Figures 46b et 48b) avec des pourcentages atomiques de 11,8 % de carbone, 8,6 % d'azote, 1,2 % de soufre et 3,2 % d'oxygène. Cette observation confirme davantage la capacité des molécules d'ATT à entraver la formation de complexes de chlorure cupreux et d'oxychlorure, comme en témoigne l'absence d'atomes de chlore. Par conséquent, lorsque l'oxygène est exclu de la solution et/ou d'hydrolyse de CuCl, la présence d'oxygène dans le film de surface peut être due à l'apparition d'un film d'oxyde adhérent. Cela offre une preuve supplémentaire de la capacité d'adsorption des substances d'ATT sur la surface du deux alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni, renforçant ainsi les résultats obtenus par la PDP et l'EIS.

III. Evaluation de 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-30Ni

III.1 Etude électrochimique

III.1.1 Suivi du potentiel libre

L'examen du potentiel à circuit ouvert (OCP) de l'alliage Cu-30Ni en mode statique dans une solution de NaCl à 3 % a révélé des variations temporelles en fonction des différentes concentrations de MTSNH, comme illustré dans la Figure 49 sur une période d'une heure.

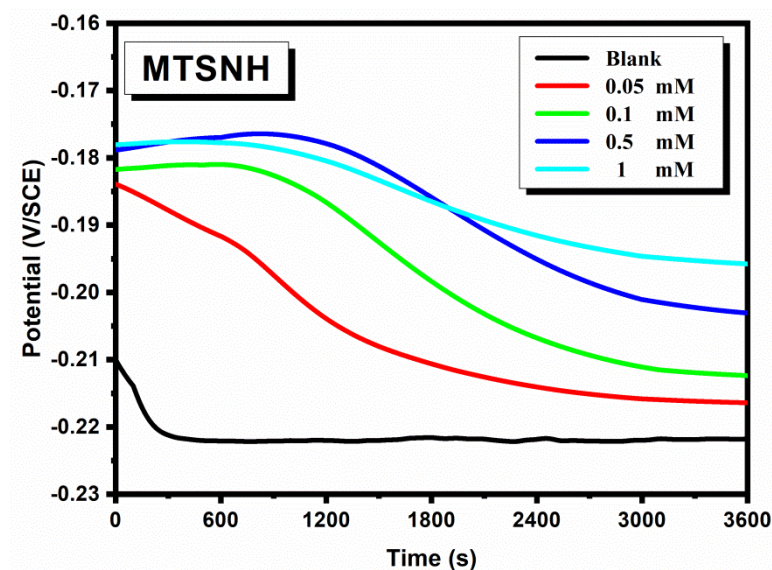


Figure 49. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de MTSNH

En absence d'inhibiteur, le potentiel de corrosion (E_{corr}) présente une tendance à évoluer vers des valeurs plus négatives au cours des premières minutes, se stabilisant ensuite autour de – 220 et -230 mV/ESC au bout de 5 minutes. Cette variation initiale s'explique par la dissolution de la couche d'oxyde natif [162]. Après cette période transitoire, E_{corr} demeure stable, cela suggère la création d'une couche de produits de corrosion constituée principalement de CuO, NiO et CuCl_2 dans le cas du témoin [163].

Cependant, avec l'ajout de MTSNH, comme le montrent la courbe de la Figure 49, l'élévation de la concentration en inhibiteur s'accompagne d'une tendance du potentiel vers des valeurs de plus en plus nobles. Après 1 heure d'immersion, pour des concentrations de 0,05, 0,1, 0,5 et 1 mM de MTSNH, le potentiel augmente de -210 à -190 mV/ESC pour Cu-30Ni. Cette augmentation découle de la réduction de la vitesse de la réaction anodique de dissolution de l'alliage, provoquée par l'effet inhibiteur de la molécule MTSNH.

III.1.2 Polarisation potentiodynamique

Pour approfondir notre exploration du mécanisme et de la cinétique des réactions anodiques et cathodiques, nous décidé d'effectuer pour des mesures de polarisation potentiodynamique. Ces courbes de polarisation ont été obtenues en adoptant un mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 1 mV/s, permettant une analyse en profondeur de ces processus électrochimiques. Le processus a débuté à partir du potentiel libre de corrosion ensuite vers la région cathodique, atteignant des potentiels de plus en plus négatifs jusqu'à une surtension de -1 V/ECS. Ensuite, il s'est déplacé vers le domaine anodique, atteignant des potentiels de plus en plus positifs jusqu'à une surtension de 0,4 V/ECS. Les courbes de polarisation que nous avons générées sont le résultat d'une immersion complète des électrodes dans la solution électrolytique pendant une heure, Il est important de noter que l'électrode de travail était en mode statique. Par la suite, nous avons établi les courbes de polarisation cathodique et anodique en utilisant des tracés distincts. La Figure 50, illustre ces courbes pour l'alliage Cu-30Ni immergé dans une solution de NaCl à 3 %, sous diverses concentrations de MTSNH.

Les paramètres électrochimiques extraits des courbes cathodiques sont regroupés dans le Tableau 12.

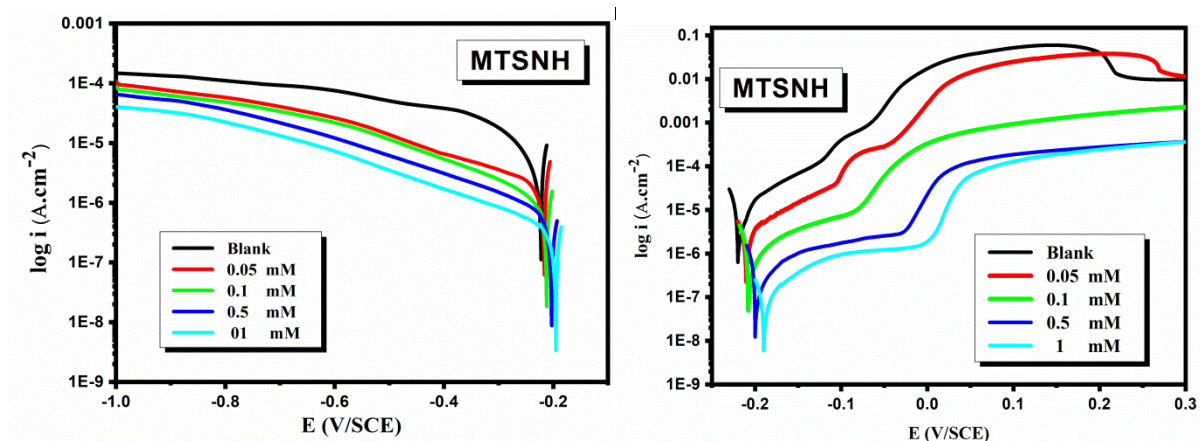


Figure 50. Courbes de polarisation du Cu-30Ni à différentes concentrations de MTSNH dans une solution de NaCl à 3%

Dans un environnement non inhibée, l'examen de la courbe cathodique présentée dans la Figure 50 révèle un premier domaine s'étendant du potentiel de corrosion jusqu'à -0,4 V/ECS. Dans cette plage, une augmentation du courant de réduction de l'oxygène a été observée à mesure que la surtension cathodique augmentait. Au-delà de ce point, la densité du courant de corrosion cathodique décroît, suggérant ainsi une transition vers un mécanisme de corrosion mixte. Cette observation coïncide avec les conclusions précédentes de Deslouis et col [164] lors de leur exploration sur la corrosion du cuivre en atmosphère neutre et aérée.

L'analyse de la courbe anodique montre une augmentation de manière significative de la densité de courant jusqu'à atteindre la densité de courant maximale (i_{peak}), ce résultat attribué à la dissolution de l'alliage, suivie d'une diminution de la densité de courant de (i_{peak}) à (i_{min}), due à la formation de la couche insoluble de CuCl. Ensuite, la densité de courant augmente légèrement, accompagnée d'une densité de courant limitée (i_{lim}), probablement due à la création de $CuCl_2^-$ [165].

Une exploration approfondie des courbes de polarisation (Figure 50) et des paramètres d'inhibition de la corrosion (Tableau 12) met en évidence des observations importantes complétant les résultats susmentionnés. En examinant de plus près les courbes de polarisation, on peut observer que le MTSNH exerce une influence significative sur les densités de courant de corrosion (I_{corr}).

En effet, l'introduction de MTSNH, même en quantités minimales (0,05 mM), a un impact significatif. Dès cette concentration de départ, une décroissance marquée des densités de courant cathodique se manifeste, il est notable que les densités de courant cathodique

diminuent de manière de plus en plus significative à mesure que la concentration en inhibiteur s'accroît. En absence d'inhibiteur, le courant cathodique atteint une densité de $10,37 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cependant, en présence de 1 mM d'ATT, elle chute drastiquement à seulement $0,347 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces observations sont directement liées à l'adsorption préférentielle du MTSNH sur les sites actifs de la surface du Cu-30Ni, créant ainsi une barrière protectrice qui inhibe les réactions d'oxydation et de réduction à l'origine de la corrosion électrochimique.

Tableau 12. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice, obtenus par les courbes de polarisation, de la corrosion du Cu-30Ni à différentes concentrations de MTSNH dans une solution de NaCl à 3%

[C] mM	Domaine cathodique			Domaine anodique			EI%
	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/dec)	
0	-222	10,37	-301,3	-220	11,03	98,8	-
0,05	-216	2,23	-316,1	-210	3,53	97,5	78,50
0,1	-212	1,05	-278,4	-208	1,801	177,2	89,88
0,5	-203	0,635	-254,5	-200	0,783	284,3	93,88
1	-195	0,347	-279,7	-190	0,391	233,3	96,65

Ces résultats confirment donc que le MTSNH exerce une fonction essentielle dans la préservation des alliages de cuivre-nickel contre la corrosion, en modifiant les réactions électrochimiques à la surface du matériau. Son efficacité d'inhibition élevée, atteignant 96,6% à une concentration de 1 mM.

Cependant, la technique électrochimique stationnaire présentée précédemment est limitée pour décortiquer des mécanismes complexes qui comprennent de multiples étapes réactionnelles avec des cinétiques variées, il est essentiel d'utiliser des techniques électrochimiques transitoires, telles que la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE). Cela est nécessaire pour une compréhension approfondie du processus.

III.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.1.3.1 Effet de concentration

La SIE fournit une analyse approfondie sur les mécanismes d'inhibition de la corrosion en étudiant la réponse de l'échantillon à des perturbations électriques à différentes fréquences. Cette approche fournit des données sur les réactions de transfert de charge, les processus

d'adsorption/désorption des inhibiteurs, ainsi que sur les propriétés électrochimiques de la surface du matériau. La Figure 51 regroupe les diagrammes d'impédance électrochimique, les présentant sous différentes formes, notamment Nyquist, Bode et phase, pour les échantillons Cu-30Ni. Ces échantillons, ont été immergés statiquement pendant une période d'une heure, à la fois dans un contexte non inhibé et en présence de différentes concentrations de MTSNH, dans une solution de NaCl 3%. Dans le Tableau 13, les paramètres extraits de l'analyse des courbes d'impédance électrochimique sont résumés.

Le tracé de Nyquist obtenu en absence d'inhibiteur montre deux boucles capacitives, suggérant un processus de transfert de charge et de diffusion d'oxygène [167]. En introduisant l'inhibiteur, une apparition de deux boucles capacitives a été observée, et leur diamètre a évolué proportionnellement à l'accroissement de la concentration d'inhibiteur. D'autre part, la boucle capacitive est générée par le développement d'une couche protectrice de plus grande épaisseur sur la surface du Cu-30Ni à hautes fréquences, tandis que la relaxation de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge est attribuée à la boucle capacitive à fréquences moyennes. Elles sont souvent associées à un processus de transport de matière lent, tel que la diffusion, à basses fréquences [181,187]. Selon les courbes de Bode dans la Figure 51, Avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur, le module d'impédance présente également une augmentation. Cela confirme l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre-nickel, ce qui valide la capacité protectrice du MTSNH [42].

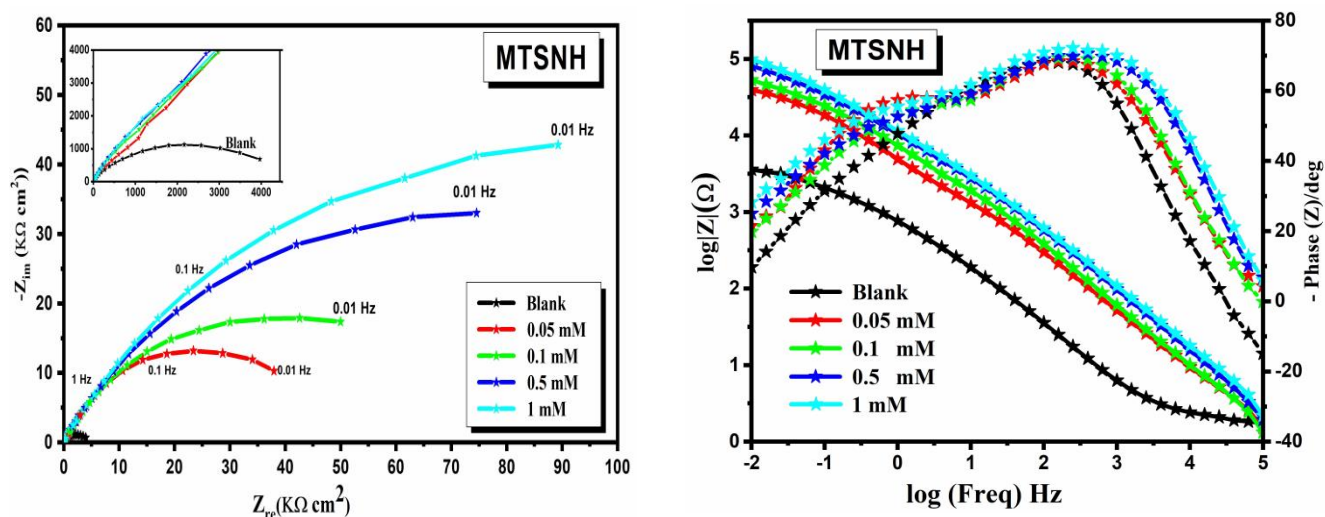


Figure 51. Diagrammes de Nyquist, Bode et d'angle de phase du Cu-30Ni à diverses concentrations de MTSNH dans une solution de NaCl à 3%

Tableau 13. Paramètres d'impédance électrochimique de Cu-30Ni à différentes concentrations de MTSNH dans une solution NaCl 3%

[C] (mM)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	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} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	IE %	θ
0	1,379	-	-	4,327	367,7	-	-
0,05	1,07	6,594	3,813	38,486	87,55	88,48	0,8848
0,1	1,82	9,538	1,668	74,462	47,36	94,04	0,9404
0,5	1,882	16,48	1,525	113,62	30,57	96,09	0,9609
1	1,612	18,08	1,390	139,32	24,27	96,82	0,9682

En analysant les tracés d'impédance électrochimique (Figure 51) et les paramètres électrochimiques (Tableau 13), plusieurs informations importantes peuvent être observées. Tout d'abord, les courbes de Nyquist révèlent une diminution significative de la résistance de solution (R_s) avec l'accroissement de la concentration de MTSNH. Cette observation traduit une réduction de la conductivité de la solution, résultant de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du Cu-30Ni. En revanche, L'ajout de MTSNH entraine une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) tout en réduisant la capacité de la double couche électrochimique (C_{dl}). Ces changements découlent de la substitution progressive des sites vacants par le MTSNH à la surface du Cu-30Ni, renforçant ainsi la protection contre la corrosion.

Notons aussi, les courbes de Bode montrent une diminution de la pente de la partie basse fréquence à mesure que la concentration de MTSNH augmente, cette évolution manifeste de manière explicite un renforcement substantiel de la capacité de la double couche électrochimique avec l'augmentation de la concentration de MTSNH. Egalement, les tracés de phase montrent un décalage vers des valeurs de phase plus élevées avec l'ajout de MTSNH, indiquant une diminution de la réactivité de la surface du Cu-30Ni. Enfin, il est crucial de souligner que l'efficacité d'inhibition connaît une amélioration progressive avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, elle atteint un niveau maximal de 96,8 % lorsque le MTSNH est présent à une concentration de 1 mM.

III.1.3.2 Effet d'immersion

Les tracés de Nyquist présentés dans la Figure 52 illustrent de manière caractéristique les variations de l'impédance électrochimique du Cu-30Ni en mode statique lorsqu'il est soumis à une immersion de diverses durées dans une solution de NaCl à 3 %, avec l'ajout de 1 mM de MTSNH.

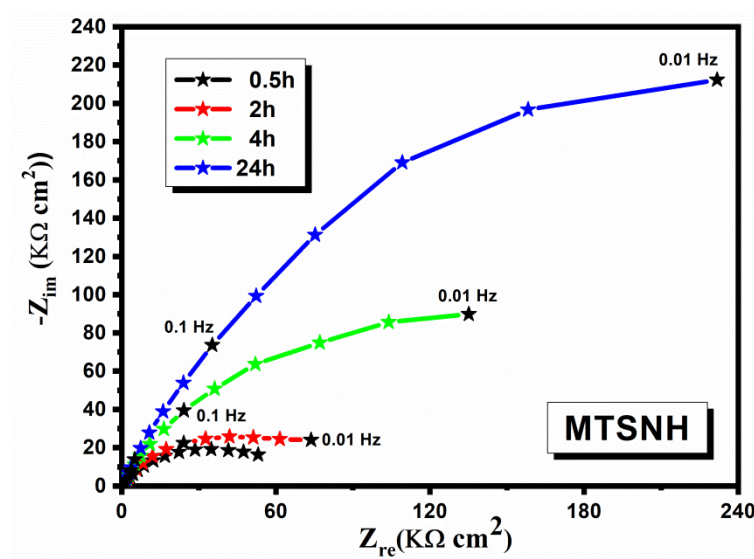


Figure 52. Diagramme de Nyquist du Cu-30Ni avec 1 mM de MTSNH à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 3%

Observons les courbes d'impédance à différents temps d'immersion, on remarque que le diamètre des boucles capacitatives du MTSNH augmente progressivement. Cela suggère qu'à mesure que la durée d'immersion, on constate un accroissement de l'épaisseur de la couche protectrice, ce qui contribue à renforcer l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Les

constatations corroborent l'efficacité du MTSNH en tant qu'inhibiteur de l'alliage cuivre-nickel, car il engendre une couche protectrice qui perdure sur la surface.

Les données présentées dans le Tableau 14 révèlent une tendance intéressante concernant l'effet du MTSNH sur les paramètres d'impédance électrochimique du Cu-30Ni. Au fil de l'immersion, une tendance significative se dessine, avec une augmentation marquée des valeurs de R_{tc} , cet accroissement des valeurs de R_{tc} révèle de manière convaincante que l'adsorption du MTSNH sur la surface du Cu-30Ni crée un revêtement protecteur efficace qui restreint le transfert des charges, réduisant ainsi la corrosion électrochimique. Par ailleurs, la diminution de la valeur de C_{dl} sous l'influence du MTSNH traduit une modification des propriétés électriques de la surface du Cu-30Ni. Lorsque le MTSNH se forme en couche d'adsorption protectrice, il comprime la capacité de la double couche électrochimique. Typiquement, cette contraction reflète une diminution de la réactivité de la surface métallique, contribuant ainsi à une inhibition de la corrosion plus efficace. Ces observations renforcent l'idée que le MTSNH est un inhibiteur efficace pour le Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3%.

Tableau 14. Paramètres d'impédance du Cu-30Ni avec 1 mM de MTSNH à différents temps d'immersion dans une solution NaCl 3%

Immersion time (h)	R_f ($k\Omega.cm^2$)	C_f ($\mu F.cm^{-2}$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)
0,5	1,618	1,553	62,69	61,58
2	1,784	1,409	74,81	20,77
4	2,036	1,234	319,86	12,35
24	2,074	1,212	563,6	2,813

III.2 Isotherme d'adsorption

L'efficacité d'un inhibiteur dans la prévention contre la corrosion dépend de son interaction avec la surface métallique. Afin d'explorer notre compréhension de cette interaction, diverses isothermes d'adsorption, dont les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich, ont été employées pour modéliser les données expérimentales [188]. Ces isothermes permettent de modéliser mathématiquement l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du matériau (Figure 53).

Les données concernant la constante d'équilibre, le coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de MTSNH sur le Cu-70Ni-30Cu dans une solution de NaCl à 3% sont répertoriées dans le Tableau 15.

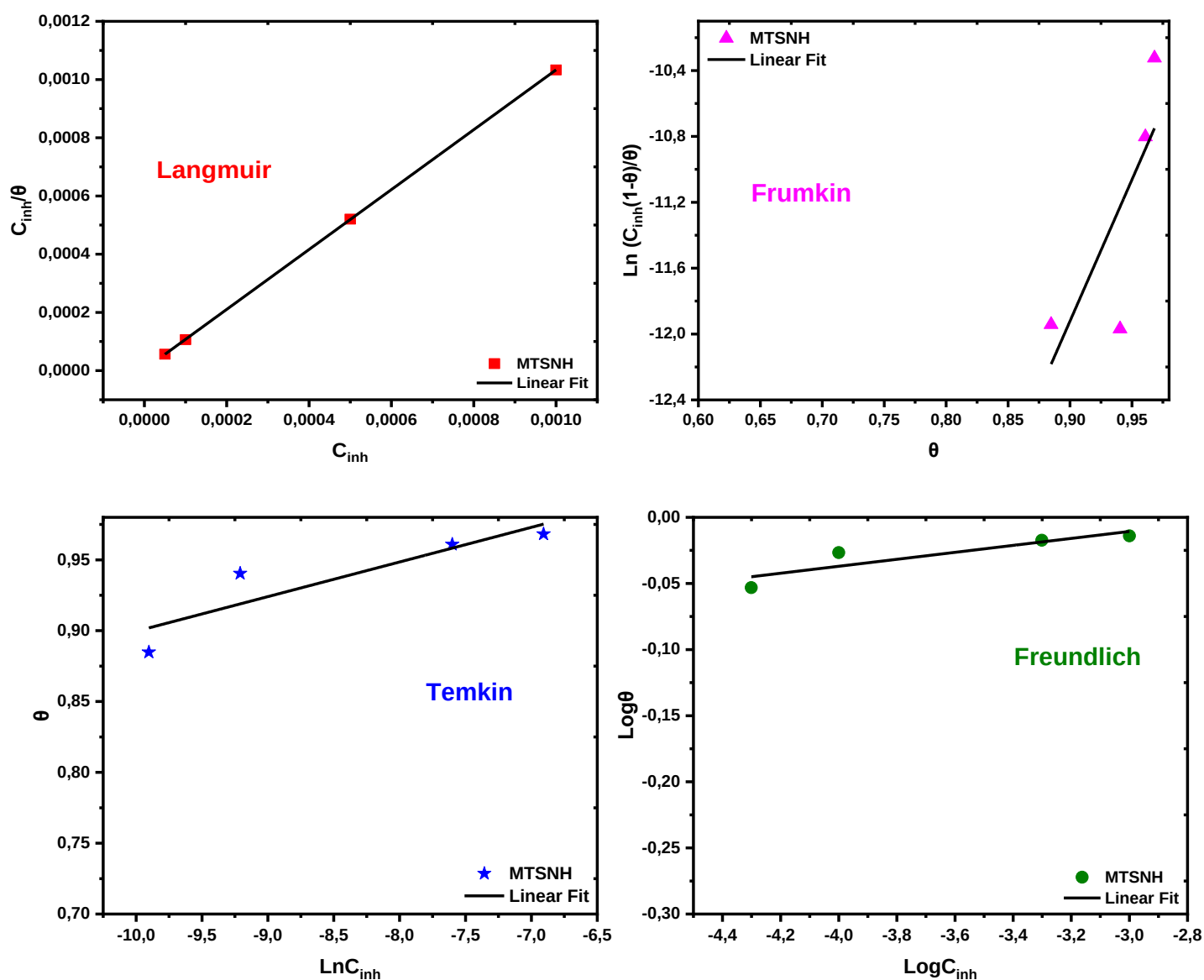


Figure 53. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich de MTSNH sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%

Tableau 15. Constante d'équilibre, coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de MTSNH sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%

Inhibiteur	Isotherme	K_{ads} (L/mol)	(R^2)	$-\Delta G_{ads}^0$ (kJ/mol)
MTSNH	Langmuir	$0,215 \cdot 10^6$	0,99	40,39
	Frumkin	0,04	0,61	1,98
	Temkin	0,87	0,81	9,61
	Freundlich	14,63	0,80	16,61

Les résultats obtenus confirment que l'isotherme de Langmuir offre le meilleur ajustement aux données expérimentales, avec un coefficient de corrélation élevé de $R^2 = 0,99$. Cela renforce la confiance dans l'utilisation de ce modèle pour décrire l'adsorption de MTSNH sur la surface du Cu-30Ni, qui suppose qu'on a une monocouche continue d'adsorbats d'inhibiteurs est placée sur une surface solide homogène, et en considérant que les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, que chaque adsorbant reste en place, et que chaque site de la surface métallique est identique et que chaque molécule d'inhibiteur occupe un seul site actif sans distinction entre les sites anodiques et cathodiques, cela implique que la chimisorption se produit de manière idéale et uniforme [189,190].

Le Tableau 15 compile les variables thermodynamiques. Dans notre cas, l'énergie libre standard de l'adsorption ΔG_{ads}^0 a une valeur négative de -40,39 kJ/mol, cette constante positive révèle que l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du Cu-30Ni est un processus spontané, impliquant probablement un mécanisme de chimisorption. Ainsi, les molécules inhibitrices se lient de manière étroite à la surface métallique, formant des liaisons chimiques solides plutôt que de simples interactions physiques faibles [191,192].

III.3 Effet de température

Pour éclaircir le mécanisme d'adsorption de MTSNH à la surface de l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3 %, nous avons entrepris une étude cinétique de la corrosion en examinant l'effet de la température. Il convient de noter que des diverses investigations se sont penchées sur l'efficacité des composés organiques comme inhibiteurs dans des

environnements neutres, en mettant en particulier l'accent sur l'effet de la température [39,193,194].

Les données affichées dans la Figure 54 mettent en lumière l'effet de la température sur les courbes d'intensité en fonction du potentiel pour l'alliage examiné dans une solution de NaCl à 3 % en présence de 1 mM de MTSNH. Ces courbes ont ensuite servi à déterminer les paramètres électrochimiques, dont un aperçu est fourni dans le Tableau 16.

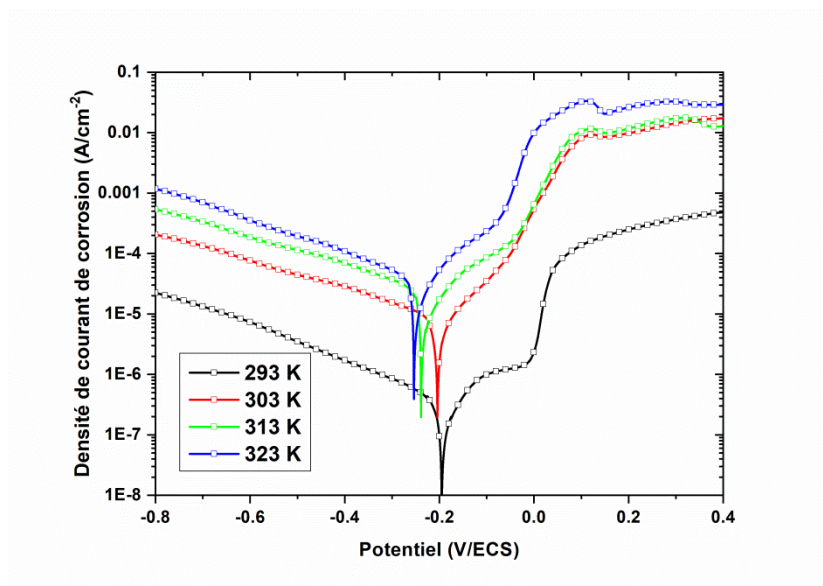


Figure 54. Courbes de polarisation de Cu-30Ni à différentes températures dans une solution NaCl 3% en présence de 1 mM de MTSNH

Tableau 16. Paramètres électrochimiques Cu-30Ni à diverses concentrations de MTSNH dans NaCl 3% et à différentes températures

[C] (mM)	T (K)	E_{corr} (mV/SEC)	I_{corr} (μ A/cm ²)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	EI (%)
3%NaCl						
0	293	-183	16,810	-171	51	-
	303	-188	118,79	-277	48	-
	313	-229	443,74	-470	79	-
	323	-252	1015	-722	146	-
MTSNH						
1	293	- 195	0,347	-280	233	97,94
	303	-204	8,46	-367	142	92,88
	313	-239	25,29	-367	168	94,30
	323	-254	39,37	-337	142	96,12

L'analyse des paramètres électrochimiques obtenus révèle les observations suivantes :

- L'augmentation de la température exerce un impact notable sur la densité du courant de corrosion (I_{corr}) sur l'ensemble de la plage de température étudiée, entraînant une accélération des processus de corrosion métallique [195];
- La variation de la température occasionne une légère altération du potentiel de corrosion de l'alliage Cu-30Ni, indépendamment de la présence de l'inhibiteur, dans une solution de NaCl à 3 % ;
- L'accroissement de la température conduit à une réduction de l'efficacité de l'inhibition, principalement en raison des interactions, qui se forment entre l'inhibiteur et la surface du Cu-30Ni. Ces interactions se montrent particulièrement sensibles aux fluctuations thermiques et deviennent plus susceptibles d'être rompues à des températures plus élevées. En conséquence, cette élévation de la température provoque une diminution de l'efficacité inhibitrice du composé étudié en favorisant la désorption plutôt que l'adsorption à la surface métallique. Cela contribue principalement au mécanisme de désorption, réduisant ainsi l'efficacité globale de l'inhibition [196].

De plus, nous avons calculé l'énergie d'activation du mécanisme d'adsorption de la corrosion, à la fois en absence et en présence de la concentration optimale du composé inhibiteur (MTSNH), en examinant la relation entre la température d'étude et la densité de courant de corrosion (I_{corr}), en utilisant la dépendance d'Arrhenius.

Les tracés présentés illustrent la variation du logarithme de ($\ln(I_{\text{corr}}/T)$) en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni, tant en l'absence d'inhibiteur qu'en présence de 1 mM de MTSNH. Par ailleurs, une équation alternative d'Arrhenius a été appliquée pour déterminer les variations de l'enthalpie d'activation standard (ΔH°) et de l'entropie d'activation standard (ΔS°).

En outre, la Figure 56 représente la variation du logarithme de la température ($\ln(I_{\text{corr}}/T)$) en fonction de $1000/T$.

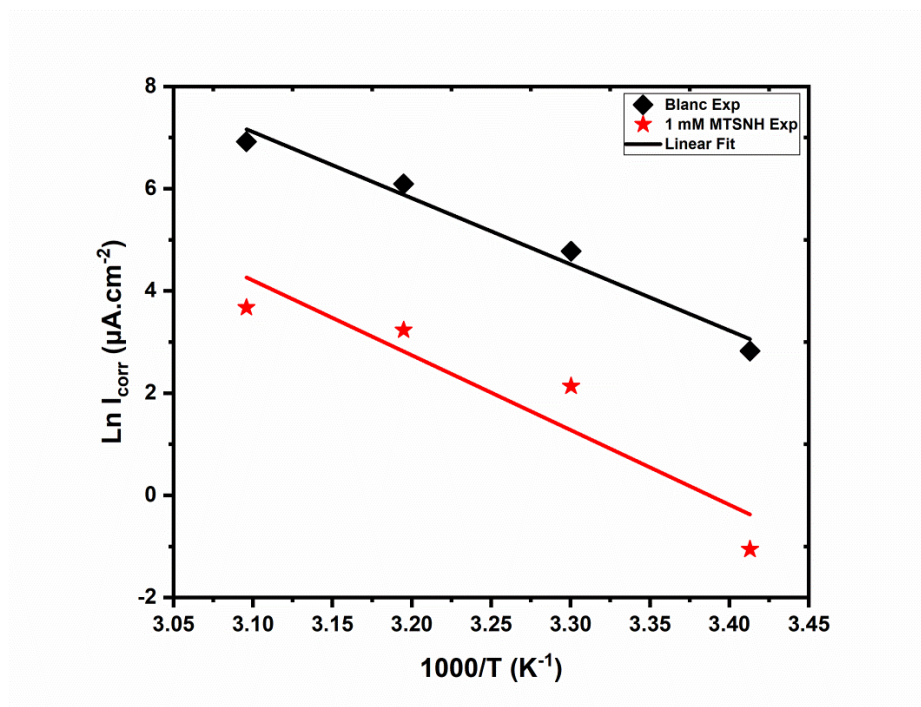


Figure 55. Variation de $\text{Ln}(I_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 1 mM MTSNH

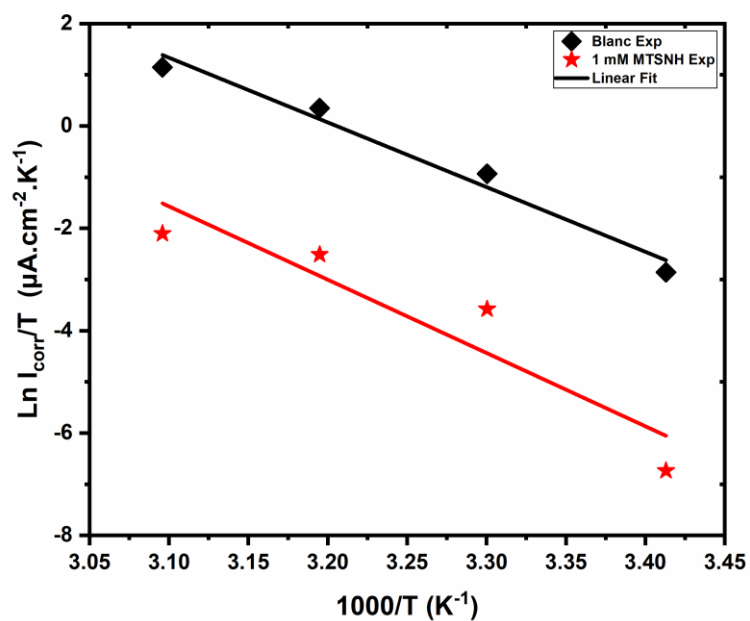


Figure 56. Variation de $\text{Ln}(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTSNH

Suite à ces résultats, nous avons réussi à déduire les énergies d'activation apparentes, les variations d'enthalpie d'activation standard, ainsi que les variations d'entropie d'activation standard pour la surface de l'alliage Cu-30Ni, à la fois en l'absence et en présence de 1 mM de MTSNH. En analysant les courbes de polarisation présentées dans les figures 21 et 22, nous avons pu déterminer divers paramètres thermodynamiques. L'ensemble de ces données récapitulées dans le Tableau 17.

Tableau 17. Paramètres d'activation du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTSNH

	Ea (kJ mol⁻¹)	ΔHa (kJ mol⁻¹)	ΔSa (kJ mol⁻¹)
Blanc	107,67	105,12	139,42
1 mM MTSNH	121,63	119,08	158,55

Suite à l'analyse des données exposées dans le Tableau 17, nous pouvons en déduire les constatations suivantes :

- La valeur positives de E_a^* indiquent que la réaction est endothermique, ce qui signifie que le mécanisme de dissolution et de désorption de la surface de l'alliage Cu-30Ni nécessite de l'énergie pour se produire ;
- L'enthalpie ΔH_a^* positive, notamment une valeur égale à 119,08 kJ mol⁻¹ pour MTSNH, révèle que le processus de dissolution de cet alliage en présence de l'inhibiteur est de nature endothermique ;
- L'obtention d'une entropie d'activation standard ΔS_a^* nettement plus élevée en présence de MTSNH par rapport à l'absence d'inhibiteur est un élément intrigant. Cette augmentation pourrait être attribuée à la réduction du désordre qui se produit lors de la transformation des molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'alliage Cu-30Ni.

III.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX

Après 24 heures, nous avons opté pour la technique de microscopie à balayage électronique (MEB) pour examiner la morphologie du Cu-30Ni, à la fois sans (Figure 57a) et avec MTSNH (Figure 57b), dans une solution de NaCl 3%.

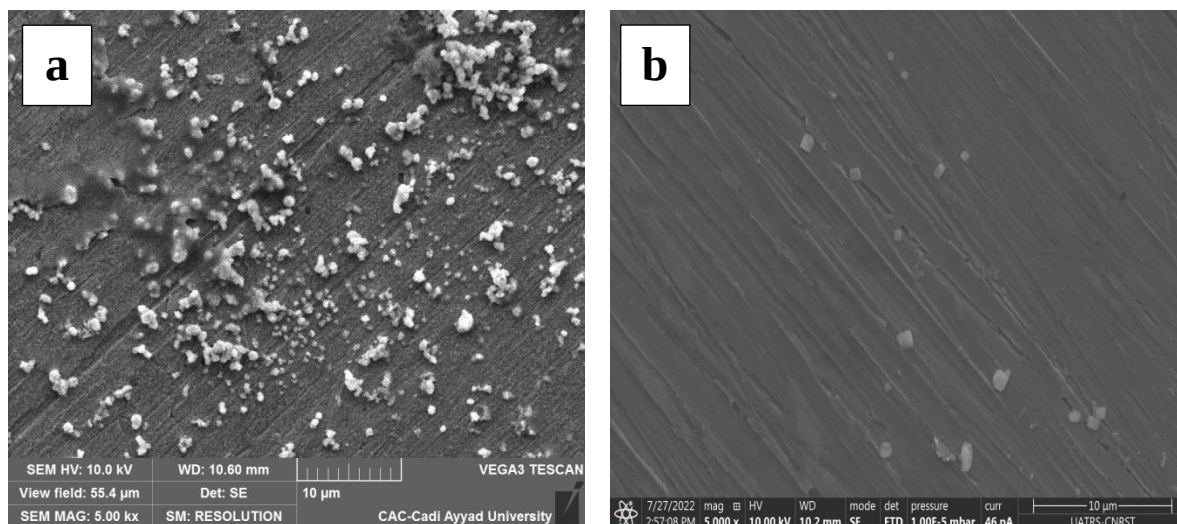


Figure 57. Micrographies au MEB du Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% après immersion pendant 24 heures (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTSNH

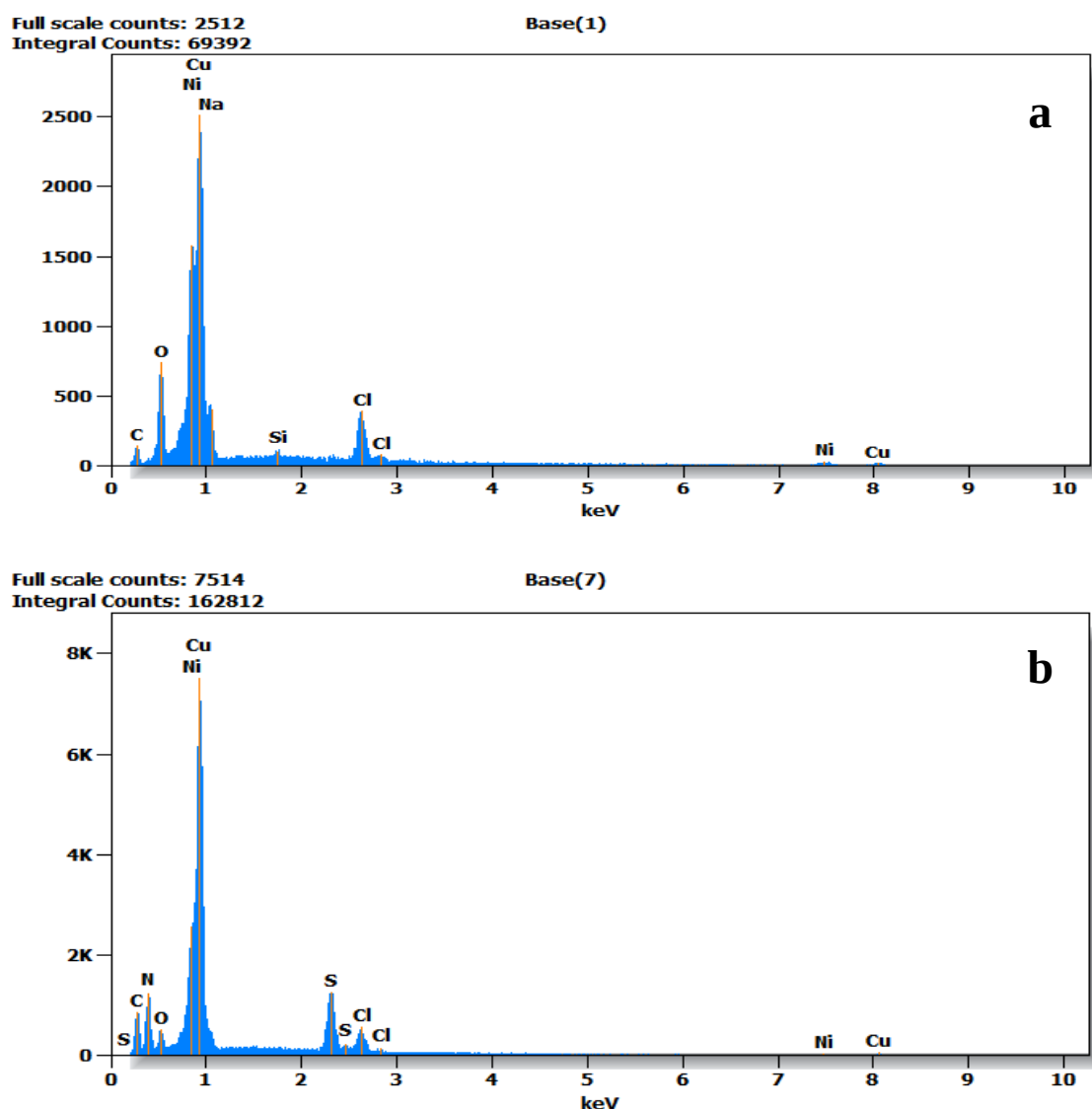


Figure 58. Spectres EDX du Cu-30Ni après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3% (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTSNH

Dans le test non inhibé, la surface du Cu-30Ni subit des dégradations du fait de la création de produits de corrosion. En addition, l'ajout de MTSNH à la solution corrosive forme un film protecteur uniforme, ce qui réduit efficacement le taux de corrosion. Néanmoins, on observe une surface plus régulière pour l'échantillon traité au MTSNH, corroborant ainsi les conclusions de l'analyse PDP et EIS. La Figure 58 présente le spectre EDX de l'alliage Cu-30Ni dans la solution de NaCl à 3% avant et après l'ajout de MTSNH.

En revanche, l'analyse EDX montre des pics d'éléments chimiques attribués au cuivre, au chlore et à l'oxygène comme présenté dans la Figure 58a, ce qui confirme la présence de CuCl et CuO₂. Par conséquent, nous pouvons remarquer des pics additionnels correspondant au

carbone, à l'azote et au soufre, signifiant la constitution d'une couche d'adsorption de molécules à la surface du cuivre-nickel.

IV. Evaluation de 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) comme inhibiteur de corrosion pour 70Cu-30Ni

IV.1 Etude électrochimique

IV.1.1 Suivi du potentiel libre

La Figure 59 illustre la variation du potentiel libre (OCP) des alliages Cu-30Ni en mode statique dans une solution de NaCl 3% au fil du temps, à la fois en absence d'inhibiteur et en présence de différentes concentrations de MTS.

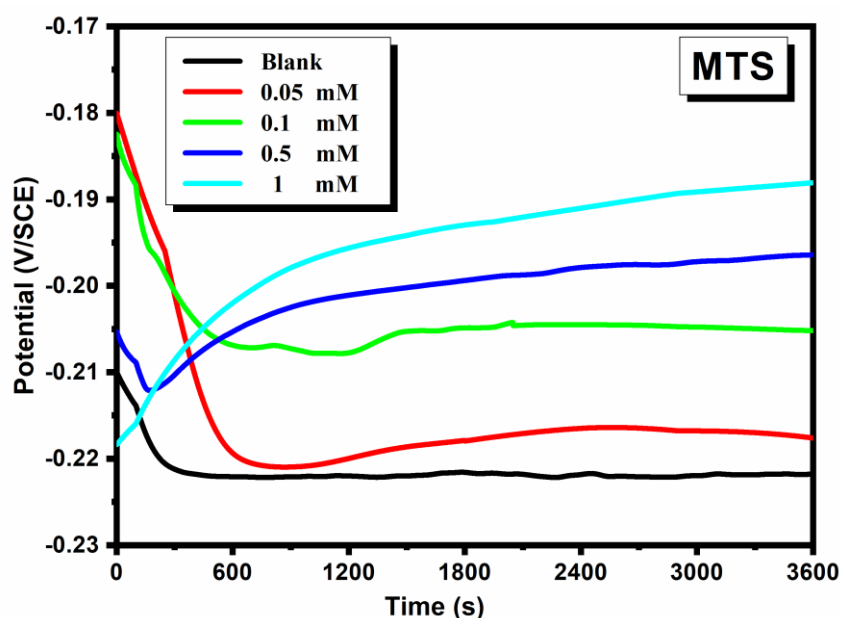


Figure 59. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des alliages Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de MTS

Les tracés correspondants sont présentés sur la Figure 59, mettant en évidence qu'en absence d'inhibiteur, le potentiel de corrosion E_{corr} commence par plonger dans les abysses des valeurs négatives au cours des premières minutes d'immersion, pour ensuite se stabiliser aux alentours de -220 et -230 mV/ESC après une période de 5 minutes. Cette variation initiale peut être attribuée à la dissolution de la couche d'oxyde native [162].

Ultérieurement, E_{corr} reste constant, traduit la mise en place d'une couche de produits de corrosion principalement composée de CuO, NiO et CuCl_2 dans le cas du témoin [163]. En

revanche, en présence d'inhibiteur, comme l'illustre la courbe présentée dans la Figure 59, une tendance notable se dessine. Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives de manière régulière. Après une immersion d'une 60 minute, pour des concentrations de 0,05, 0,1, 0,5 et 1 mM de MTS, le potentiel passe de -215 à -190 mV/ESC. Cette augmentation s'explique par le fait que le MTS agit de manière de plus en plus efficace pour ralentir la réaction anodique de dissolution de l'alliage Cu-30Ni.

IV.1.2 Polarisation potentiodynamique

Au cours de cette étude, les mécanismes et les taux de réaction dans les processus anodiques et cathodiques grâce à des analyses de polarisation potentiodynamique. Les courbes de polarisation ont pris forme en suivant une progression du potentiel, débutant depuis le potentiel de corrosion et s'orientant graduellement vers des valeurs plus négatives dans le domaine cathodique, jusqu'à une surtension de -1 V/ECS puis se déplaçant vers des potentiels de plus en plus positifs jusqu'à une surtension de 0,4 V/ECS dans le domaine anodique. Ces courbes ont été enregistrées en mode statique après une exposition d'une heure des échantillons à la solution électrolytique pour déterminer le potentiel de corrosion en circuit ouvert (E_{corr}). Par ailleurs, nous avons examiné en détail les réactions anodiques et cathodiques permettant d'analyser les réactions électrochimiques dans des conditions avec et sans inhibiteur.

Les courbes cathodiques et anodiques présentant l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3 % à différentes concentrations de MTS sont visualisées dans la Figure 60. Les paramètres électrochimiques associés, tirés des courbes cathodiques, sont récapitulés dans le Tableau 18.

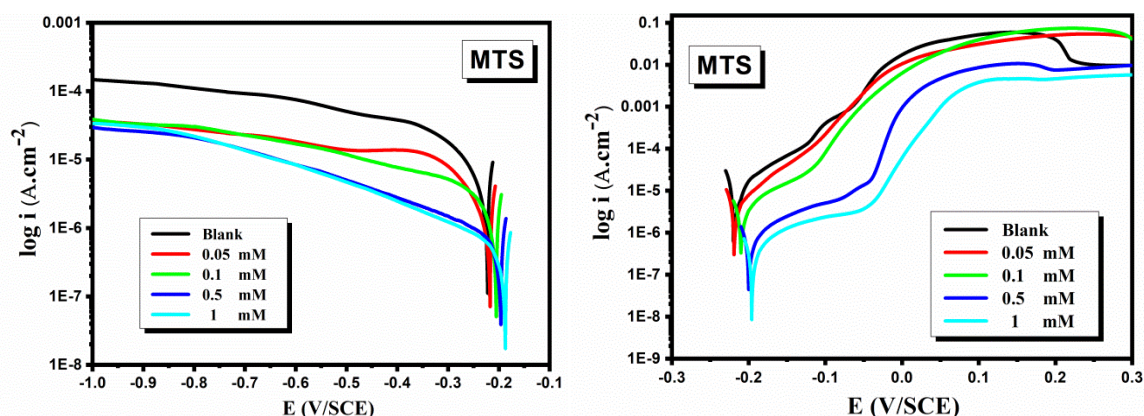


Figure 60. Courbes de polarisation du Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS

En absence d'inhibiteur, une analyse plus poussée de la courbe cathodique, telle qu'illustrée dans la Figure 60, révèle une première plage s'étendant depuis le potentiel de corrosion jusqu'à -0,4 V/ECS. Dans cette plage de potentiels, on constate une augmentation du courant de réduction de l'oxygène pendant que la surtension cathodique augmente. Par la suite, la réduction de la densité du courant de corrosion cathodique ralentit, ce qui suggère une possible transition vers un mécanisme de corrosion mixte. Cette observation concorde avec les découvertes précédentes de Deslouis et ses collègues [164] lors de leur recherche sur la corrosion du cuivre dans un environnement neutre et aéré.

Lorsqu'on examine les courbes anodiques, on peut identifier trois zones distinctes. Tout d'abord, il y a une augmentation de manière significative de la densité de courant jusqu'à atteindre la densité de courant maximale (i_{peak}), ce résultat attribué à la dissolution de l'alliage, suivie d'une diminution de la densité de courant de (i_{peak}) à (i_{min}), due à la formation de la couche insoluble de CuCl. Ensuite, la densité de courant augmente légèrement, accompagnée d'une densité de courant limitée (i_{lim}), probablement due à la création de CuCl_2^- [165].

Tableau 18. Paramètres électrochimiques de la corrosion du Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS

[C] mM	Domaine cathodique			Domaine anodique			EI%
	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	b_c (mV/dec)	E_{corr} (mV/Ag-AgCl)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	b_a (mV/dec)	
0	-222	10,37	-301,3	-220	11,03	98,8	-
0,05	-217	3,63	-282,2	-219	4,01	70,8	64,97
0,1	-205	2,31	-271,4	-210	2,96	85,6	77,72
0,5	-196	0,759	-252,5	-200	0,964	123,5	92,68
1	-187	0,491	-273,8	-196	0,549	126,5	95,27

En se référant aux résultats présentés dans le Tableau 18, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, Il devient manifeste que, avec l'augmentation de la concentration de MTS, la densité du courant de corrosion (i_{corr}) décroît progressivement. La décroissance de la densité du courant révèle une atténuation du processus corrosif, ceci met en lumière l'efficacité de l'incorporation de MTS en tant qu'inhibiteur. De plus, les taux de corrosion sont également réduits de manière significative en présence de MTS dans la solution corrosive. Cette diminution témoigne de la capacité de l'inhibiteur à protéger le Cu-30Ni contre les attaques corrosives. Bien que l'ajout de l'inhibiteur entraîne des modifications dans les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), ce changement n'est pas significatif dans l'évaluation globale de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur. Enfin, il est pertinent de mentionner que l'efficacité de l'inhibiteur, exprimée en pourcentage (EI %), augmente de manière graduelle avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur dans la solution de NaCl à 3% pour atteindre une valeur de 95,27% en présence de 1 mM de MTS.

Ce phénomène d'inhibition peut être attribué à la création d'un revêtement inhibiteur qui adhère à la surface de 70Cu-30Ni. Par conséquent, les résultats tirés indiquent que l'ajout de MTS présente un potentiel prometteur pour prévenir et réduire la corrosion dans le système étudié.

Cependant, l'utilisation de la polarisation électrochimique seule présente des limites pour caractériser les mécanismes complexes associés aux processus d'inhibition de la corrosion. Puisque ces mécanismes impliquent diverses étapes réactionnelles, chacune avec ses propres cinétiques, il devient impératif d'explorer une autre méthode complémentaire, à savoir la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), pour explorer de manière approfondie une compréhension des réactions se déroulant à l'interface entre le métal et la solution.

IV.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

IV.1.3.1 Effet de concentration

Afin de parvenir à une meilleure appréhension des mécanismes de corrosion et de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion sur le Cu-30Ni. Ces échantillons, ont été immergés statiquement pendant une heure d'immersion dans une solution de NaCl à 3 %, que ce soit en l'absence ou en présence de diverses concentrations de MTS, pour une analyse plus approfondie, il est essentiel d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les données acquises nous offriront une analyse plus détaillée de l'efficacité de l'inhibiteur et nous aideront à mieux élucider les mécanismes d'inhibition de la corrosion dans ce système.

La Figure 61 illustre les diagrammes caractéristiques sous forme de représentation de Nyquist, Bode et de phase obtenus à différents concentration de MTS dans solution NaCl 3%.

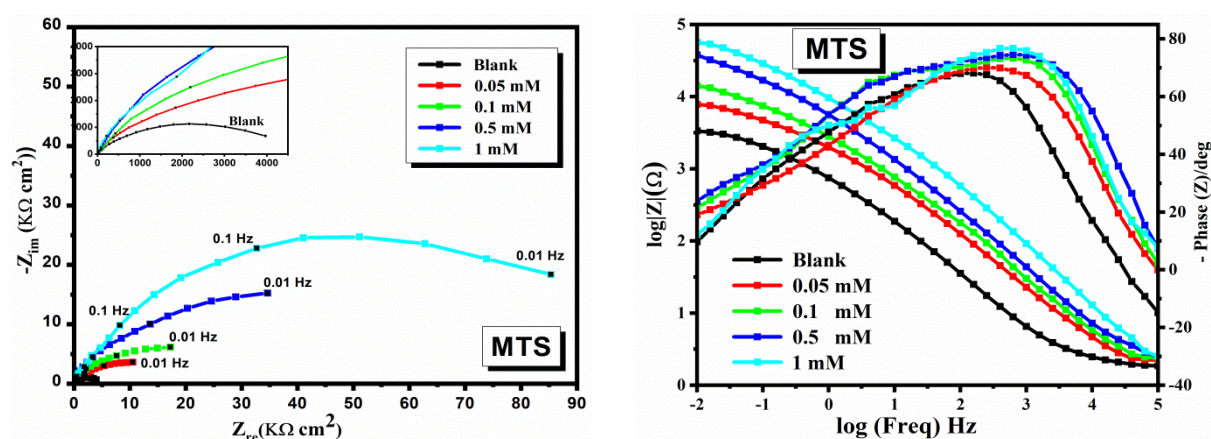


Figure 61. Diagrammes de Nyquist, Bode et d'angle de phase du 70Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS

En l'absence de MTS, le diagramme de Nyquist a montré l'existence de deux boucles capacitives, ce qui suggère un processus de transfert de charge et la diffusion d'oxygène [197]. Cependant, l'introduction de l'inhibiteur se traduit par l'apparition de deux boucles capacitives, dont le diamètre s'accroît en corrélation de la concentration de MTS. De plus, la boucle capacitive peut être liée à la constitution d'un revêtement épais en surface du cuivre-nickel à des fréquences élevées, tandis que le relâchement de la double couche simultanément à la résistance de transfert de charge est attribué à la boucle capacitive à fréquences moyennes. Ces phénomènes sont souvent associés à un processus de transport de matière lent, tel que la diffusion, à basses fréquences [129,198].

Dans la représentation de Bode, on peut observer que les valeurs $\log(Z)$ augmentent pour différentes concentrations de l'inhibiteur, en même temps que les valeurs de fréquence diminuent. Cela peut être expliqué par la création d'une couche protectrice à la surface du cuivre-nickel. D'autre part les valeurs de l'angle de phase s'améliorent progressivement pour atteindre une valeur plus négative de 80° à une concentration optimale de 1 mM, en comparaison avec l'échantillon sans inhibiteur qui affiche un angle de phase de 60° . Cela implique que l'inhibiteur testé est efficace.

Tableau 19. Paramètres d'impédance électrochimique du 70Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations de MTS

[C] (mM)	R_s ($\Omega.cm^2$)	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 %	θ
0	1,379	-	-	4,327	367,7	-	-
0,05	1,958	3,632	6,922	11,832	85,01	63,43	0,6343
0,1	1,456	11,070	2,271	18,930	53,14	77,14	0,7714
0,5	1,685	12,290	2,044	38,006	26,47	88,62	0,8862
1	1,522	21,650	1,161	85,850	11,72	94,96	0,9496

En examinant les courbes d'impédance électrochimique (Figure 61) et des paramètres électrochimiques (Tableau 19), plusieurs informations clés peuvent être observées. Dans un premier temps, les courbes de Nyquist révèlent en évidence une réduction notable de la résistance de solution (R_s) tandis que la concentration de MTS augmente.

Cela indique une réduction de la conductivité de la solution résultant de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du Cu-30Ni. En revanche, la résistance de transfert de charge (R_{tc}) connaît une augmentation, tandis que la capacité de la double couche électrochimique (C_{dl}) enregistre une diminution. Ces changements sont dus à la substitution progressive des sites actifs par MTS sur la surface du Cu-30Ni. En outre, les courbes de Bode révèlent une diminution de la pente de la partie basse fréquence pendant que la concentration de MTS augmente, indiquant ainsi une augmentation de la capacité de la double couche électrochimique. Les tracés de phase dévoilent également un déplacement vers des valeurs de phase supérieures avec l'introduction de MTS, témoignant d'une moindre réactivité à la surface du Cu-30Ni.

Il convient de noter que l'efficacité d'inhibition s'améliore selon l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, atteignant un maximum à 1 mM de MTS, où elle atteint 94,96 %. Ces résultats confirment l'efficacité de l'inhibiteur dans la protection contre la corrosion du Cu-30Ni dans la solution corrosive.

C'est remarquable de constater qu'il existe une correspondance significative entre les valeurs relevées par la polarisation potentiodynamique et celles dérivées de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette correspondance renforce la fiabilité et la cohérence des deux techniques dans l'évaluation des propriétés électrochimiques de 70Cu-30Ni.

IV.1.3.2 Effet d'immersion

La Figure 62 présente les spectres d'impédance électrochimique obtenus en utilisant le modèle de Nyquist pour l'alliage Cu-30Ni en mode statique lors de son immersion dans une solution de NaCl à 3 % en présence de 1 mM de MTS. Les prises de données ont été effectuées à divers moments, suite à des périodes de maintien en de circuit ouvert, notamment 0,5 h, 2 h, 4 h et 24 h. La plage de fréquences analysée s'étend de 100 kHz à 10 mHz.

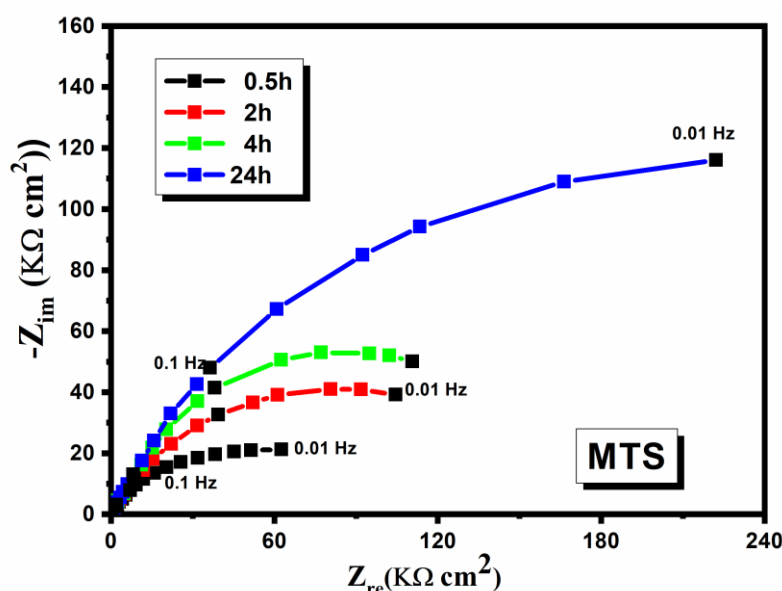


Figure 62. Diagrammes de Nyquist, du 70Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en présence de 1 mM de MTS à différents temps d'immersion

Lors de l'examen des courbes d'impédance à différents à différents temps d'immersion (Figure 62), on peut constater une augmentation progressive du diamètre des boucles capacitives du

MTS. Cette observation témoigne de la formation et l'épaississement progressif de la couche protectrice au fil du temps, renforçant ainsi l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Ainsi, ces constatations confirment ainsi le rôle d'inhibiteur performant du MTS pour l'alliage 70Cu-30Ni, en créant une couche protectrice durable sur sa surface.

En se référant aux données du Tableau 20, une tendance intéressante émerge quant à l'impact du MTS sur les paramètres d'impédance électrochimique du Cu-30Ni. Une prolongation de la durée d'immersion se traduit par une augmentation considérable des valeurs de R_{ct} , cela laisse entrevoir que le MTS est adsorbé la surface du Cu-30Ni et la formation d'une couche protectrice qui limite le transfert des charges et, par conséquent, la corrosion électrochimique. Simultanément, on observe une diminution des valeurs de C_{dl} , suggérant que l'adsorption du MTS altère les propriétés électriques de la surface du Cu-30Ni. L'établissement d'un film d'adsorption par le MTS réduit ainsi la capacité de la double couche électrochimique, réduisant la réactivité de la surface métallique et favorisant une inhibition efficace de la corrosion.

Ces constatations viennent renforcer l'idée que le MTS se révèle être un inhibiteur efficace pour le Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3%. En créant une couche protectrice persistante et en altérant les caractéristiques électriques de la surface métallique, le MTS assure une préservation efficace contre la corrosion. Cela en fait une option prometteuse pour renforcer la durabilité et la résistance à la corrosion de l'alliage Cu-30Ni

Tableau 20. Paramètres d'impédance électrochimique du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en présence de 1 mM de MTS à différents temps d'immersion

Immersion time (h)	R_f ($k\Omega.cm^2$)	C_f ($\mu F.cm^{-2}$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)
0,5	11,41	2,202	67,99	20,04
2	18,35	1,369	149,35	9,486
4	21,41	1,174	159,99	3,507
24	33,80	0,744	203,31	3,13

IV.2 Isotherme d'adsorption

L'analyse des isothermes d'adsorption révèle des détails précieux sur les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique [199,200]. La nature de l'adsorption, qu'elle soit de nature physique ou chimique, dépend de divers paramètres tels que la nature du métal, sa charge, la structure chimique de la molécule organique et le type d'électrolyte. En vue de cette étude, nous avons conduit plusieurs essais en appliquant divers types d'isothermes, incluant le modèle de Langmuir, Temkin et Frumkin, afin de déterminer le modèle d'adsorption le plus approprié (Figure 63).

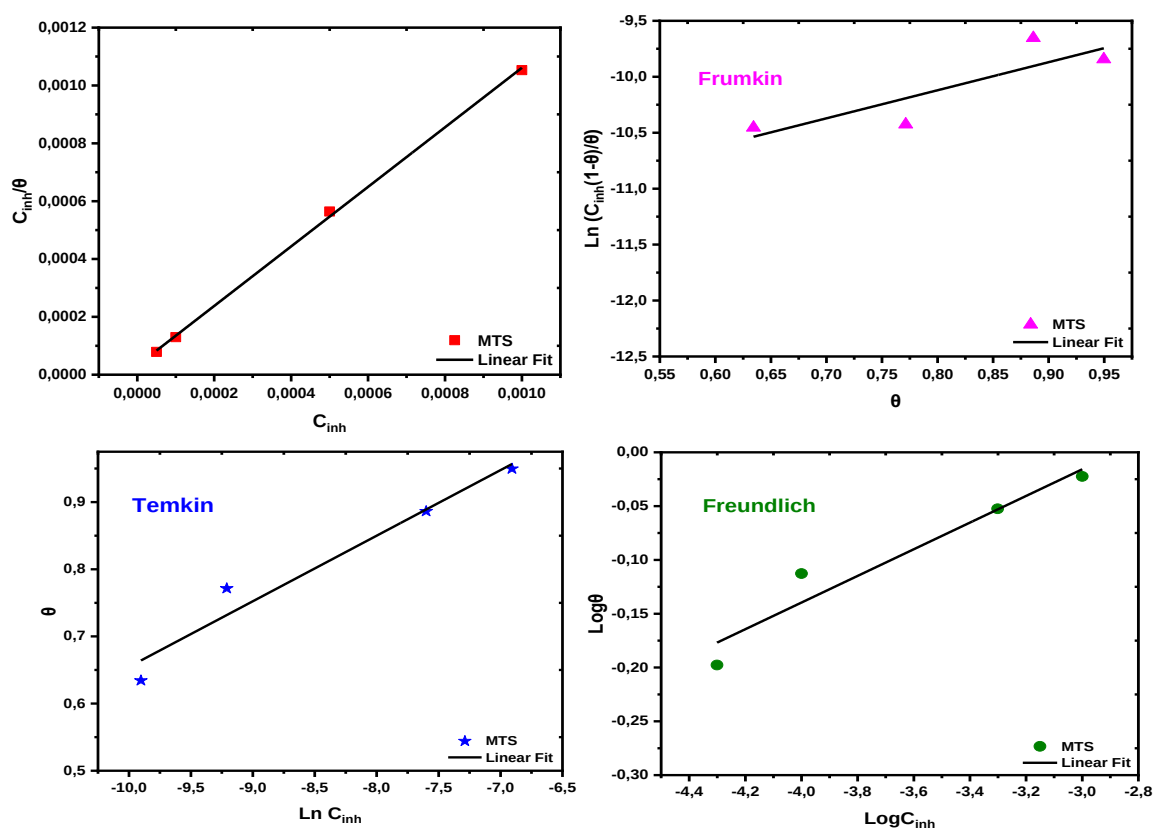


Figure 63. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich de MTS sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%

L'analyse des diverses isothermes d'adsorption, notamment Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich, a mis en lumière que l'isotherme de Langmuir offrait la meilleure adéquation. Son coefficient de corrélation élevé de 0,99 et une pente de ligne quasi égale à l'unité en témoignent.

Ces constatations démontrent que le modèle de Langmuir est en adéquation avec les données expérimentales, qui suppose la formation d'une monocouche adsorbée. Selon ce modèle, il y a un nombre défini de sites d'adsorption, chacun ayant la capacité d'accueillir une seule espèce adsorbée, et cela ne tient pas compte les interactions entre les particules adsorbées. Le Tableau 21 regroupe les données concernant la constante d'équilibre, le coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption du MTS.

Tableau 21. Constante d'équilibre, coefficient de régression et l'énergie libre d'adsorption de MTS sur Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3%

Inhibiteur	Isotherme	K_{ads} (L/mol)	(R^2)	$-\Delta G_{ads}^0$ (kJ/mol)
MTS	Langmuir	$0,314 \cdot 10^5$	0,99	35,62
	Frumkin	0,08	0,73	3,70
	Temkin	0,61	0,96	8,73
	Freundlich	2,81	0,93	12,52

Les résultats obtenus, avec une valeur proche de -40 kJ.mol^{-1} , démontrent la spontanéité du processus de chimisorption du MTS sur la surface du Cu-30Ni. En règle générale, les valeurs absolues de ΔG_{ads}^0 , se rapprochant de -20 kJ.mol^{-1} ou étant inférieures, sont influencées par des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la surface métallique chargée (adsorption physique). D'autre part, des valeurs se rapprochant ou dépassant à -40 kJ.mol^{-1} indiquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimisorption) [96,201].

IV.3 Effet de température

L'influence de la température sur la surface de l'alliage cupro-nickel représente un domaine d'étude particulièrement délicat, du fait de sa capacité à engendrer de nombreuses modifications, notamment une corrosion accélérée de la surface métallique et la désorption de l'inhibiteur [202]. En plus, l'inhibiteur peut également être sujet à une éventuelle décomposition et/ou réorganisation.

Pour évaluer l'impact de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur MTS, des courbes de polarisation ont été générées pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution de NaCl à 3 % à des températures comprises entre 293 et 323 K. La Figure 64 offre un aperçu de la variation des courbes de polarisation en réponse à la température, en présence de 1 mM de MTS.

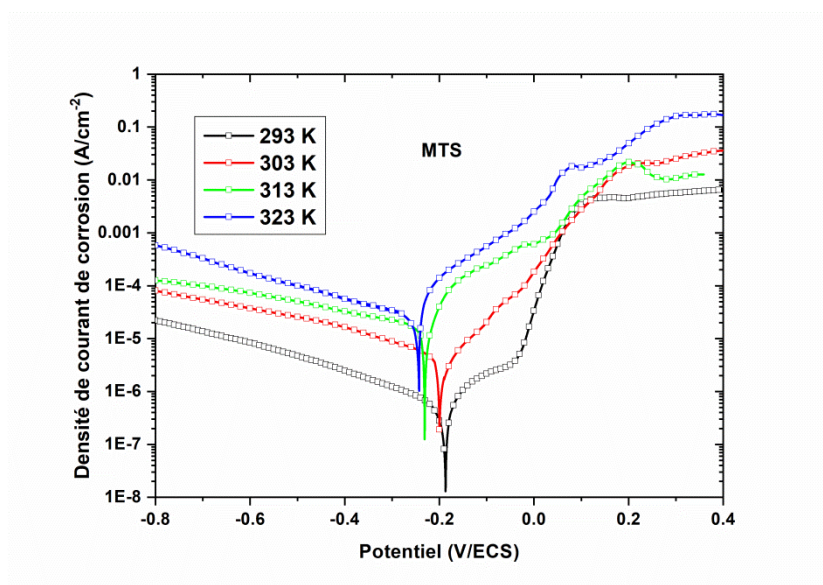


Figure 64. Courbes de polarisation de Cu-30Ni à différentes températures dans une solution NaCl 3% en présence de 1 mM de MTS

Le Tableau 22 compile les informations concernant les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les potentiels de corrosion du Cu-30Ni (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice du MTS en corrélation avec la température. Il est notable que l'augmentation de la température s'accompagne d'une élévation de densité de courant et d'une diminution de l'efficacité inhibitrice, et cela se produit de manière constante, indépendamment du domaine de température considéré.

Tableau 22. Paramètres électrochimiques Cu-30Ni à diverses concentrations de MTS dans NaCl 3% et à différentes températures

[C] (mM)	T (K)	E _{corr} (mV/SEC)	I _{corr} (μA/cm ²)	-b _c (mV/dec)	b _a (mV/dec)	EI (%)
3%NaCl						
0	293	-183	16,810	-171	51	-
	303	-188	118,79	-277	48	-
	313	-229	443,74	-470	79	-
	323	-252	1015	-722	146	-
MTS						
1	293	-187	0,491	-274	127	97,08
	303	-200	4,747	-370	114	96,00
	313	-231	17,77	-379	188	96,00
	323	-243	24,19	-413	180	97,62

L'analyse des paramètres électrochimiques révèle les constatations suivantes :

- **Effet de la température sur la densité du courant de corrosion (I_{corr}) :** L'analyse des paramètres électrochimiques met en évidence que l'augmentation de la température s'accompagne systématiquement d'une augmentation de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) sur l'ensemble de la plage de température sous investigation [203]. Cette observation est cohérente avec l'accélération de la cinétique de corrosion du métal examiné.
- **Effet de la température sur le potentiel de corrosion de l'alliage Cu-30Ni :** l'accroissement de la température engendre une légère altération du potentiel de corrosion de l'alliage Cu-30Ni, que l'inhibiteur soit présent ou non, dans une solution de NaCl à 3 %.
- **Réduction de l'efficacité inhibitrice due à l'élévation de la température :** L'accroissement de la température entraîne une diminution de l'efficacité de l'inhibition. Cette réduction découle principalement des interactions entre l'inhibiteur et la surface du Cu-30Ni. Ces interactions se fragilisent en fonction de l'augmentation de la température. Par conséquent, l'augmentation de la température déséquilibre l'adsorption et la désorption à la surface métallique, principalement par le mécanisme de désorption, ce qui diminue l'efficacité inhibitrice du composé étudié [204].

Par ailleurs, la Figure 65 dépeint la transformation du logarithme de la densité de courant de corrosion en relation avec l'inverse de la température absolue, tandis que la Figure 66 expose la variation du logarithme de la température (ln(I_{corr}/T)) en corrélation avec 1000/T. Cette

relation $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ dévoile une corrélation linéaire pour les différentes concentrations, que l'inhibiteur soit présent ou non. Grâce à la relation d'Arrhenius, il devient possible de calculer les énergies d'activation.

En outre, le Tableau 23 compile les données relatives aux énergies d'activation, aux variations de l'enthalpie d'activation standard. Ainsi que des variations d'entropies d'activation standard, toutes calculées pour l'alliage Cu-30Ni avec et sans 1 mM de MTS.

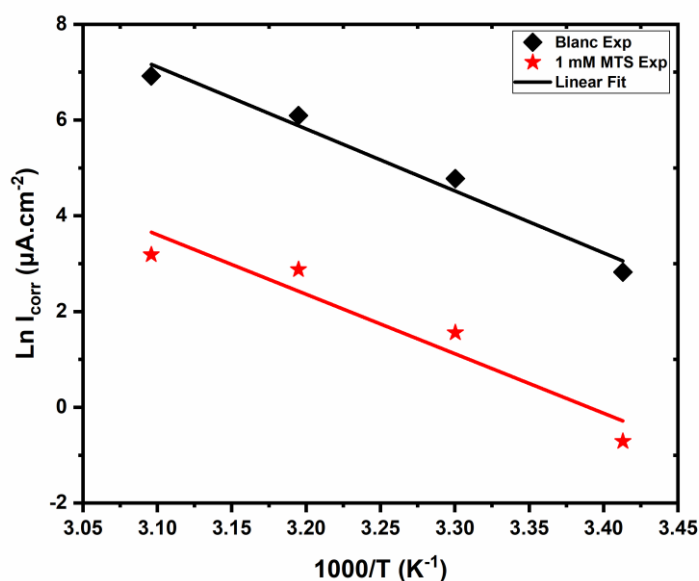


Figure 65. Variation de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en absence et en présence de 1 mM MTS

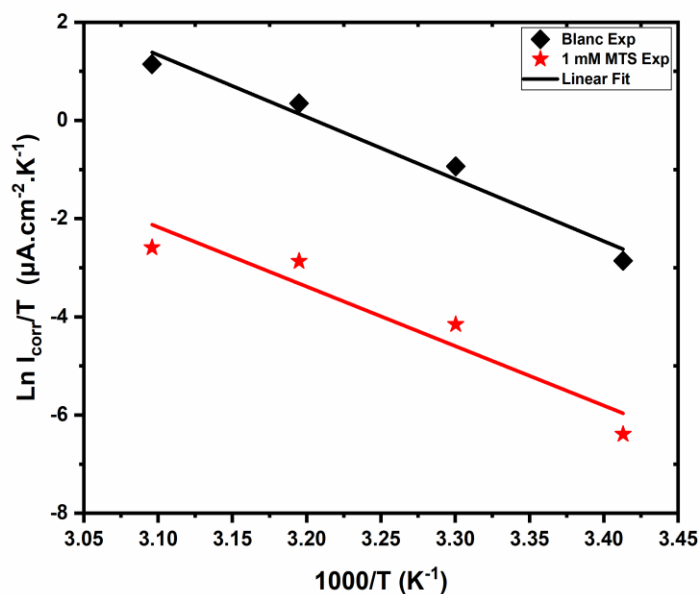


Figure 66. Variation de $\text{Ln}(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'alliage Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTS

Après avoir examiné les données présentées dans le Tableau 23, plusieurs conclusions se dégagent :

- Les valeurs positives de E_a^* indiquent que la réaction est endothermique, ce qui signifie que le processus de dissolution et de désorption de la surface de l'alliage Cu-30Ni nécessite une contribution d'énergie. Cette observation confirme la nature exigeante en énergie de cette réaction.
- L'enthalpie ΔH_a^* positive, en particulier une valeur de $100,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour MTS, confirme la nature endothermique du processus de dissolution de l'alliage Cu-30Ni lorsqu'on y introduit l'inhibiteur. En d'autres termes, l'introduction de l'inhibiteur nécessite une absorption nette d'énergie, ce qui est caractéristique d'une réaction endothermique.
- La valeur plus faible de ΔS_a^* en présence de MTS par rapport à l'absence d'inhibiteur peut s'interpréter par l'augmentation de désordre lors de la transformation des molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'alliage Cu-30Ni.

Tableau 23. Paramètres d'activation du Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% en l'absence et en présence de 1 mM de MTS

	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (kJ mol ⁻¹)
Blanc	107,67	105,12	139,42
1 Mm MTS	103,31	100,76	96,76

IV.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX

La validation de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du 70Cu-30Ni a été effectuée en employant la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cadre de cette recherche, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la topographie de l'échantillon en imagerie électronique secondaire.

Après une immersion de 24 heures dans une solution de NaCl à 3 %, l'échantillon a été soumis à des analyses, avec et sans l'ajout de 1 mM de MTS. Figure 67 dévoile les résultats de ces analyses.

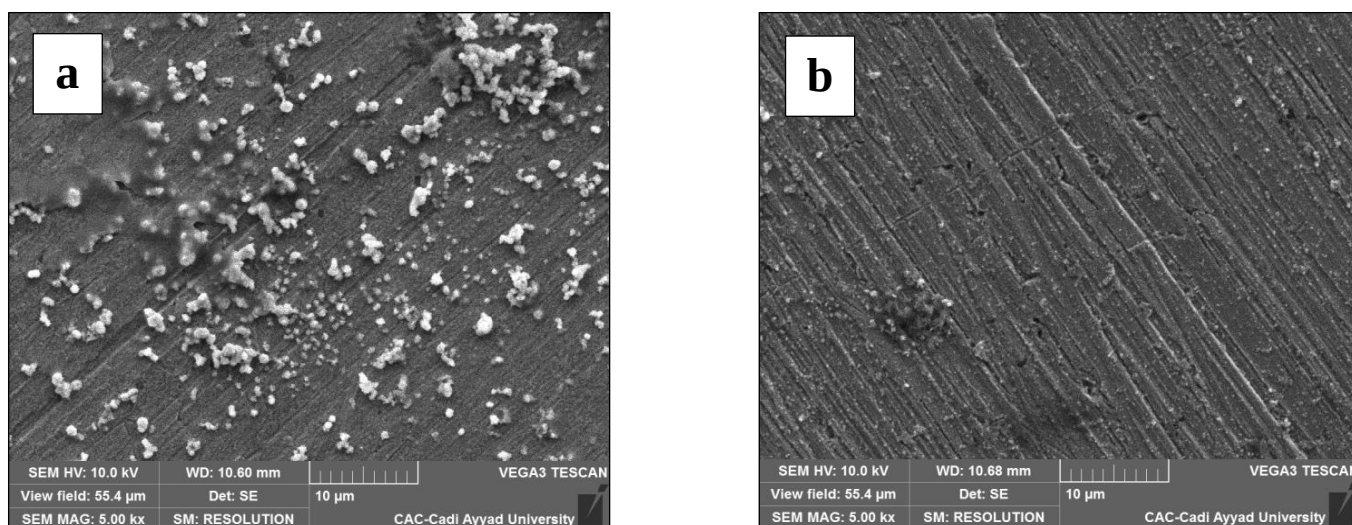


Figure 67. Micrographies au MEB du Cu-30Ni dans une solution de NaCl 3% après immersion pendant 24 heures (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTS

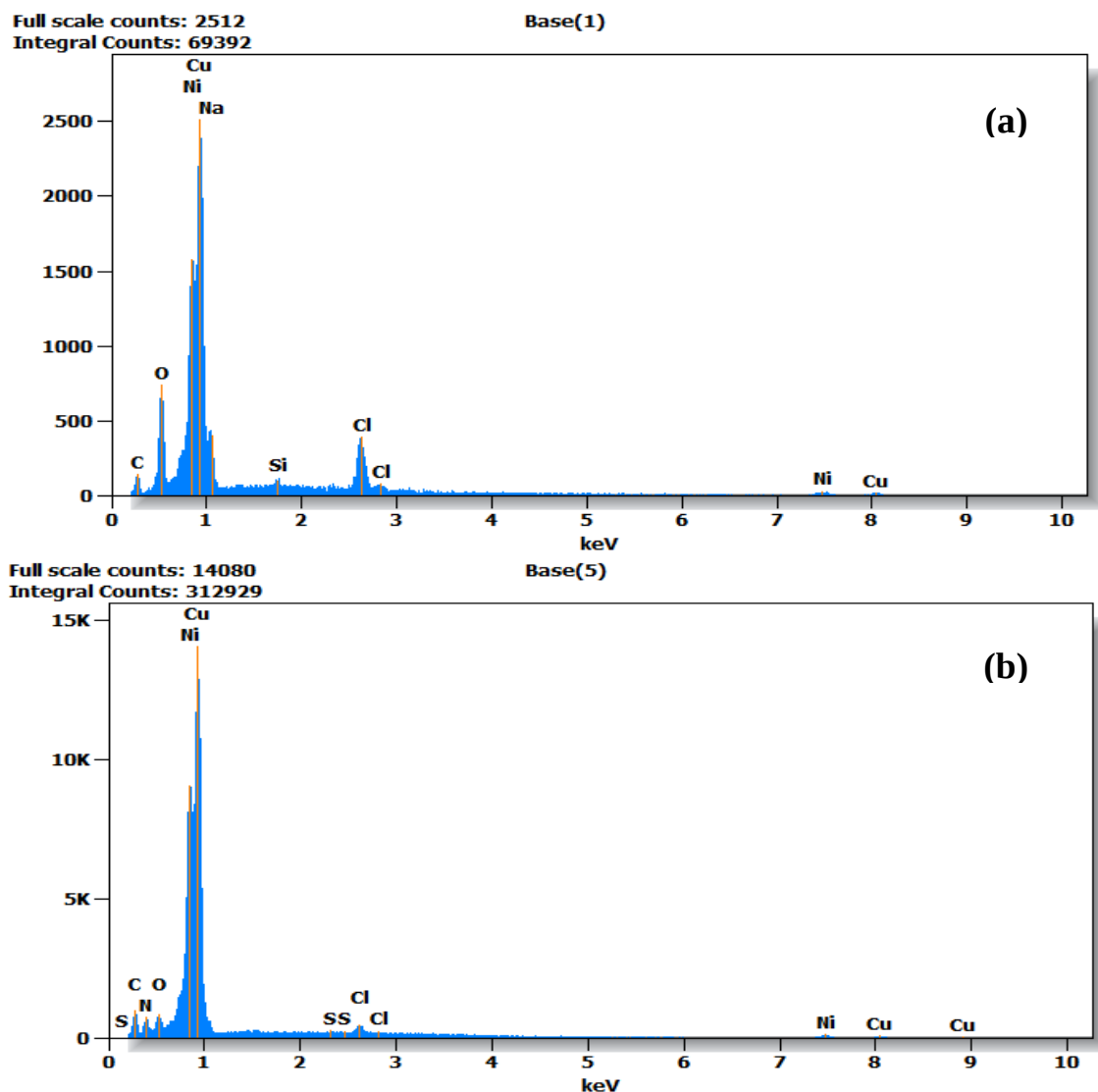


Figure 68. Spectres EDX du Cu-30Ni après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3% (a) sans inhibiteur (b) avec 1 mM de MTS

La solution de NaCl à 3 % a causé une corrosion sévère de la surface de l'électrode de travail (Figure 67.a), conduisant à la création d'un film poreux d'oxydes, notamment (CuCl, CuO₂...). Cependant, l'ajout de l'inhibiteur (Figure 67b) a abouti à la création d'une couche protectrice. Cette adsorption a supprimé le processus de corrosion et a modifié son comportement.

L'analyse effectuée à l'aide de la spectrométrie EDX (Figure 68a) a révélé la présence de pics caractéristiques correspondant aux éléments constitutifs du cuivre-nickel. En présence de MTS (Figure 68b), les spectres EDX ont montré des pics supplémentaires associés au carbone, à l'azote et au soufre, signe de la constitution d'un film protecteur d'inhibiteurs sur la surface de l'électrode de travail. Dès lors, les pics de cuivre et de nickel ont présenté une

intensité réduite par rapport à l'échantillon non inhibé, ce constat indique la création d'une couche protectrice à la surface de l'alliage Cu-30Ni.

V. Conclusion

L'étude actuelle visait à comparer l'efficacité et le comportement d'adsorption de l'ATT sur le Cu-30Ni et le Cu-10Ni, ainsi qu'à étudier l'effet du MTS et du MTSNH sur le Cu-30Ni en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans une solution de NaCl à 3%. Pour parvenir à cette fin, nous avons exploité une série de techniques électrochimiques, notamment la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi qu'un microscope électronique à balayage (MEB) en combinaison avec la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Pour récapituler, voici les conclusions clés de ces analyses :

- ✓ Les résultats des mesures de polarisation potentiodynamique (PDP) indiquent que l'ATT, le MTSNH et le MTS jouent le rôle d'inhibiteurs de type mixte, avec une influence prédominante du caractère anodique, pour les deux alliages (Cu-30Ni et Cu-10Ni) ;
- ✓ L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) met en évidence que l'ATT exerce une inhibition notable sur la corrosion du Cu-30Ni et du Cu-10Ni, avec une élévation de l'efficacité inhibitrice selon la concentration. Les valeurs maximales d'inhibition atteignent 99,37 % pour le Cu-30Ni et 94,22 % pour le Cu-10Ni à une concentration de 0,5 mM. En revanche, les deux triazoles, le MTSNH et le MTS, inhibent de manière significative le processus de corrosion du Cu-30Ni avec une amélioration de l'efficacité inhibitrice pendant que la concentration augmente.

Les valeurs maximales d'inhibition atteignent 96,8 % pour le MTSNH et 94,9 % pour le MTS à une concentration de 1 mM ;

- ✓ Le Cu-30Ni à une grande résistance à la corrosion que le Cu-10Ni, cette découverte est cohérente avec l'analyse SEM/EDX ;
- ✓ L'examen des diverses isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a mis en évidence que l'adsorption de l'ATT, du MTSNH et du MTS se conforme au modèle de Langmuir. Ce modèle suggère une adsorption monomoléculaire avec des interactions minimales entre les particules adsorbées.

Cependant, malgré les résultats prometteurs de l'étude expérimentale, une compréhension approfondie des mécanismes d'inhibition nécessite une étude théorique complémentaire. Une

approche théorique permettrait de confronter les résultats obtenus expérimentalement avec des modèles et des simulations, ce qui ouvrirait la voie à une exploration plus approfondie des mécanismes d'adsorption et des interactions entre les inhibiteurs et la surface métallique. Dans le chapitre suivant, nous explorerons en détail cette approche théorique pour éclairer davantage notre compréhension de l'inhibition de la corrosion des alliages cupro-nickel.

Chapitre IV : Etude théorique

I. Introduction

Au sein de ce chapitre, nous approfondirons notre compréhension du mécanisme d'adsorption des inhibiteurs sélectionnés à la surface métallique d'étude en faisant usage des approches théoriques avancées, telles que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), et de simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire. Ces méthodes théoriques en chimie quantique ont démontré leur efficacité en tant qu'outils puissants pour décrypter la réactivité des composés hétérocycliques examinés et établir des liens avec leur capacité à inhiber la corrosion des surfaces métalliques.

En partant des résultats expérimentaux obtenus pour les molécules 1,2,4-triazole ATT, MTSNH et MTS, nous avons amorcé une analyse quantique de ces composés guidés par la DFT, afin de mieux comprendre leur liaison à la surface métallique composée de Cuivre et de nickel.

Pour compléter notre compréhension de l'adsorption à l'interface entre les inhibiteurs et le substrat, nous avons également mis en œuvre des simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire. Ces simulations tiennent compte de tous les paramètres expérimentaux, compris le milieu d'étude, la surface de l'alliage (Cu-Ni), ainsi que les inhibiteurs 1,2,4-triazole étudiés. Elles représentent une méthode moderne pour explorer la véritable configuration interfaciale des composés inhibiteurs à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

II. Analyse théorique de 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-Ni

II.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Lors de cette investigation, nous avons utilisé des calculs *ab initio* basés sur la DFT avec le niveau de théorie B3LYP/6-311+G(2d,2p) pour élucider les raisons derrière la forte efficacité d'inhibition d'ATT (EI = 99%) afin de relier cette efficacité d'inhibition à la structure moléculaire. L'étude des orbitales moléculaires frontalières (FMOs) revêt une importance significative pour la compréhension des réactions chimiques et des propriétés électroniques des composés.

Les orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) agissent en tant que donneurs d'électrons, tandis que les orbitales moléculaires les plus basses non occupées (LUMO) jouent le rôle d'accepteurs d'électrons. Dans la Figure 69, nous présentons les surfaces des FMOs de ATT à l'état neutre. Les distributions des orbitales HOMO et LUMO couvrant pratiquement toute surface de la molécule ATT. Les régions négatives et positives sont identifiées respectivement par les couleurs rouge et verte. Comme le montre la Figure 70, les distributions des orbitales HOMO et LUMO se concentrent principalement autour des paires d'électrons libres présentes sur les atomes d'azote (N) et de soufre (S). Cette observation suggère que cette composante de la molécule présente la plus grande propension à accepter et à donner des électrons, ce qui en fait un inhibiteur de corrosion exceptionnel [205–207].

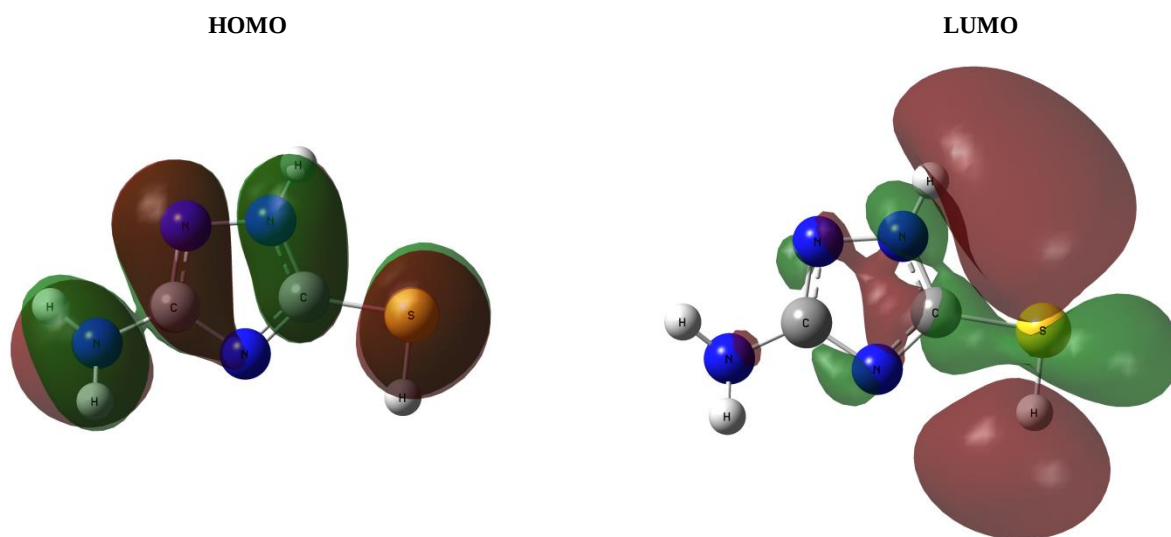


Figure 69. HOMO-LUMO de la forme neutre de ATT calculés à l'aide de la DFT-B3LYP /6-31+G(2d,2p)

Descripteurs globaux de réactivité

Pour obtenir plus d'informations sur la capacité inhibitrice du composé en question, nous avons utilisé quelques indices chimiques quantiques d'ATT au moyen du niveau de théorie B3LYP/6-311+G(2d,2p). Les calculs effectués sont répertoriés dans le Tableau 24. Comme rapporté dans la littérature [208,209], l'analyse des orbitales moléculaires frontalières (E_{HOMO} et E_{LUMO}) fournit des prédictions importantes sur les interactions des inhibiteurs de corrosion sur la surface métallique, impliquant la capacité donneur-accepteur.

Au cours de ces interactions, il est important de noter que l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}) est corrélée à la capacité donneur d'électrons du composé inhibiteur, tandis que l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (E_{LUMO}) est liée à la capacité accepteur d'électrons des composés inhibiteurs à partir de l'orbitale métallique remplie (d). Par conséquent, des valeurs élevées de E_{HOMO} et de E_{LUMO} sont associées à des liaisons métal-inhibiteur renforcées, cela se manifeste par une capacité de protection accrue [210].

À partir du Tableau 25, les résultats indiquent que les valeurs de E_{HOMO} et E_{LUMO} de l'ATT en employant le niveau de théorie B3LYP/6-31+G(2d,2p) sont respectivement de -6,095eV et -0,625eV, ceci suggère que notre molécule joue le rôle d'un donneur-accepteur d'électrons [211]. D'autre part, une valeur plus basse de l'écart énergétique (ΔE_{gap}) est habituellement synonyme d'une réactivité chimique plus prononcée et d'une aptitude accrue à l'adsorption pour la molécule [212]. Il ressort clairement des données exposés dans le Tableau 24 indiquent clairement que l'écart énergétique (ΔE_{gap}) pour l'ATT est estimé à environ 5,470 eV. Ces données suggèrent fortement que l'ATT présente une forte propension à interagir avec la surface métallique, en exploitant efficacement les deux voies de transfert d'électrons disponibles (de l'inhibiteur vers le métal et vice versa). Cette caractéristique renforce davantage l'efficacité de l'ATT en tant qu'inhibiteur de corrosion, sans recourir à des sources externes [213].

Le moment dipolaire (μ) est un paramètre chimique quantique très important résultant de la distribution non uniforme des charges entre les différents atomes composant la substance inhibitrice. Selon la littérature, un bon inhibiteur de corrosion a une valeur élevée de (μ) qui tend à former de fortes interactions dipôle-dipôle avec la surface métallique [208,214,215]. Dans notre cas, le composé étudié est associé aux valeurs les plus élevées de moment dipolaire (μ) comme suit : 1,203 (Debye). Ces données suggèrent que l'ATT présente une forte propension à interagir avec la surface métallique, utilisant ainsi efficacement les deux voies de transfert d'électrons (de l'inhibiteur vers le métal et vice versa) et renforçant ainsi son efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion.

L'électronégativité (χ) constitue un paramètre essentiel qui exerce une influence primordiale dans l'établissement de la stabilité et de la réactivité chimique d'une molécule. Une faible valeur de (χ) suggère que le composé inhibiteur a une grande capacité à donner/transférer son électron à la surface métallique [216]. ATT présente des valeurs de (χ) de 3,360eV.

Les valeurs d'électronégativité obtenues montrent que cette molécule est un bon inhibiteur.

La dureté (η) et la malléabilité (S) sont d'autres descripteurs quantiques importants pour estimer la stabilité et la réactivité moléculaire [216]. Une faible valeur de (η) est liée à une grande réactivité ; une plus grande capacité de donneur d'électrons et donc une grande efficacité d'inhibition, et l'inverse est vrai pour (S) [217]. La dureté et la malléabilité calculées du composé en question par la méthode DFT sont respectivement de 2,735eV et 0,365eV.

Tableau 24. Paramètres de la structure électronique moléculaire de la molécule en question en utilisant le niveau de calcul DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) en phase gazeuse

<i>Descripteur</i>	DFT
	B3LYP/ 6-311+G(2d,2p)
E_{HOMO} (eV)	-6,095
E_{LUMO} (eV)	-0,625
ΔE_{gap} (eV)	5,470
I (eV)	6,095
A (eV)	0,625
μ (Debye)	1,203
χ (eV)	3,360
η (eV)	2,735
$S(eV^{-1})$	0,365
ω (eV)	2,063
$\varepsilon(eV^{-1})$	0,484
ΔNCu	0,204
$\Delta\psi$	0,114
E (Hartree)	-695,8351

Cette tendance suggérerait que ce composé est réactif et possède une forte capacité d'absorption sur la surface métallique. De manière similaire, l'indice d'électrophilicité (ω) et les valeurs de l'indice de nucléophilicité (ε) pour le composé étudié ont également été calculés. Des valeurs plus basses et plus élevées de (ω) et (ε), respectivement, suggèrent que le composé est un bon nucléophile (donneur) et un bon électrophile (accepteur), par conséquent un bon inhibiteur de corrosion [218].

Comme le montre le Tableau 24, notre composé est associé à un indice d'électrophilicité très faible et à des valeurs d'indice de nucléophilicité élevées, indépendamment de la méthode. Cela témoigne d'une propension accrue à l'échange d'électrons à la surface Cu-Ni de la

molécule en question. Les valeurs (ΔN_{Cu}) représentent le nombre d'électrons donnés échangés entre l'inhibiteur et la surface métallique. Lorsque $\Delta N_{Cu} > 0$, et vice versa si $\Delta N_{Cu} < 3,6$, l'efficacité d'inhibition croît en parallèle à l'élévation de la capacité de donner des électrons à la surface Cu-Ni [219]. Dans notre étude actuelle, la valeur du nombre d'électrons transférés de 0,204 eV était inférieure à 3,6, ce qui indique la tendance de ce composé à donner des électrons à la surface Cu-Ni. Ces résultats concordent avec l'étude menée par Lukovit [138].

Passons maintenant à l'examen de l'indice d'énergie d'interaction métal/inhibiteur ($\Delta\psi$), qui est un paramètre important en termes d'investigation de la capacité anticorrosion de notre molécule [220]. Nos résultats révèlent un $\Delta\psi$ de 0,114eV, indiquant qu'ATT est un bon inhibiteur. D'autre part, l'énergie totale E (Hartree) spécifiée par les calculs DFT s'est avérée être -695,8351 ua. Par conséquent, l'étude computationnelle a indiqué qu'ATT au niveau B3LYP était plus stable car tous les substituants sont équatoriaux [221]. En considérant les paramètres chimiques quantiques obtenus précédemment, il est évident que le composé en question présente une efficacité notable en tant qu'inhibiteur de la corrosion de Cu-Ni dans un environnement corrosif.

Répartition des charges de Mulliken et Potentiel Électrostatique Moléculaire (MEP)

Les charges atomiques de Mulliken sont généralement utilisées dans les calculs chimiques quantiques pour identifier les centres actifs dans la molécule qui interagissent avec les métaux. Il a été confirmé dans plusieurs études que plus les charges atomiques négatives du centre adsorbé sont élevées, plus il est facile pour l'atome de donner son électron à l'orbitale non occupée du métal [222,223]. Les charges Mulliken des atomes de la molécule sont illustrées dans la Figure 70b. Comme on peut le constater dans cette figure, l'atome de soufre (S) ainsi que trois atomes d'azote (N6, N7, N8) présentent des charges négatives, indiquant une forte densité électronique. Ces atomes agissent en qualité de centres nucléophiles lors de leur interaction avec l'orbital non occupé de la surface Cu-Ni, conduisant ainsi à la formation d'une liaison de coordination. Néanmoins, la Figure 70b présente le Potentiel Électrostatique Moléculaire (MEP), qui offre des informations essentielles sur les zones de densité électronique élevée et faible dans le composé inhibiteur.

Également dans la Figure 70b, le Potentiel Électrostatique Moléculaire (MEP) a été étudié, fournissant des informations importantes sur les parties de faible et de forte densité électronique présentes dans le composé inhibiteur. Comme le montre la Figure 70a, le MEP est exprimé sur la zone des inhibiteurs sélectionnés en différentes couleurs, où les couleurs

rouge-orange-jaune indiquent la zone des régions à forte densité électronique et le bleu indique la zone de faible densité électronique [208]. Il est possible de constater dans la forme neutre de la molécule en question que la majorité de la forte densité électronique (régions riches en électrons) concerne les atomes de S et de N. On peut estimer que ces zones possèdent la plus grande capacité à céder des électrons aux orbitales non occupées (d) des atomes Cu-Ni, ce qui entraîne des interactions plus fortes avec la surface Cu-Ni [224].

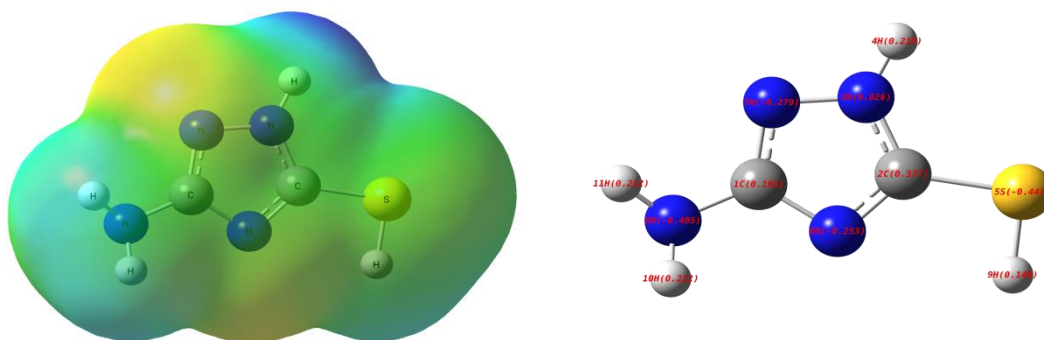


Figure 70. (a) Carte du potentiel électrostatique (ESP), (b) Charges de Mulliken Moléculaire d'ATT

II.2 Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire

Dans notre étude actuelle, la simulation de Monte Carlo (MC) a été mise en œuvre pour clarifier le comportement du système (molécule unique d'inhibiteur dans leur forme neutre / surface Cu-Ni), ainsi que pour mieux comprendre les propriétés inhibitrices du composé étudié. La simulation de MC peut raisonnablement prédire la configuration la plus stable (basse énergie) du composé inhibiteur de corrosion (adsorbât) sur la surface Cu-Ni (substrat). Les sites d'adsorption les plus stables à faible énergie sont identifiés en réalisant une simulation de MC de l'espace configurationnel pour le composé inhibiteur sur la surface Cu-Ni (111) avec certaines longueurs de liaison molécule-surface, comme illustré dans la Figure 71.

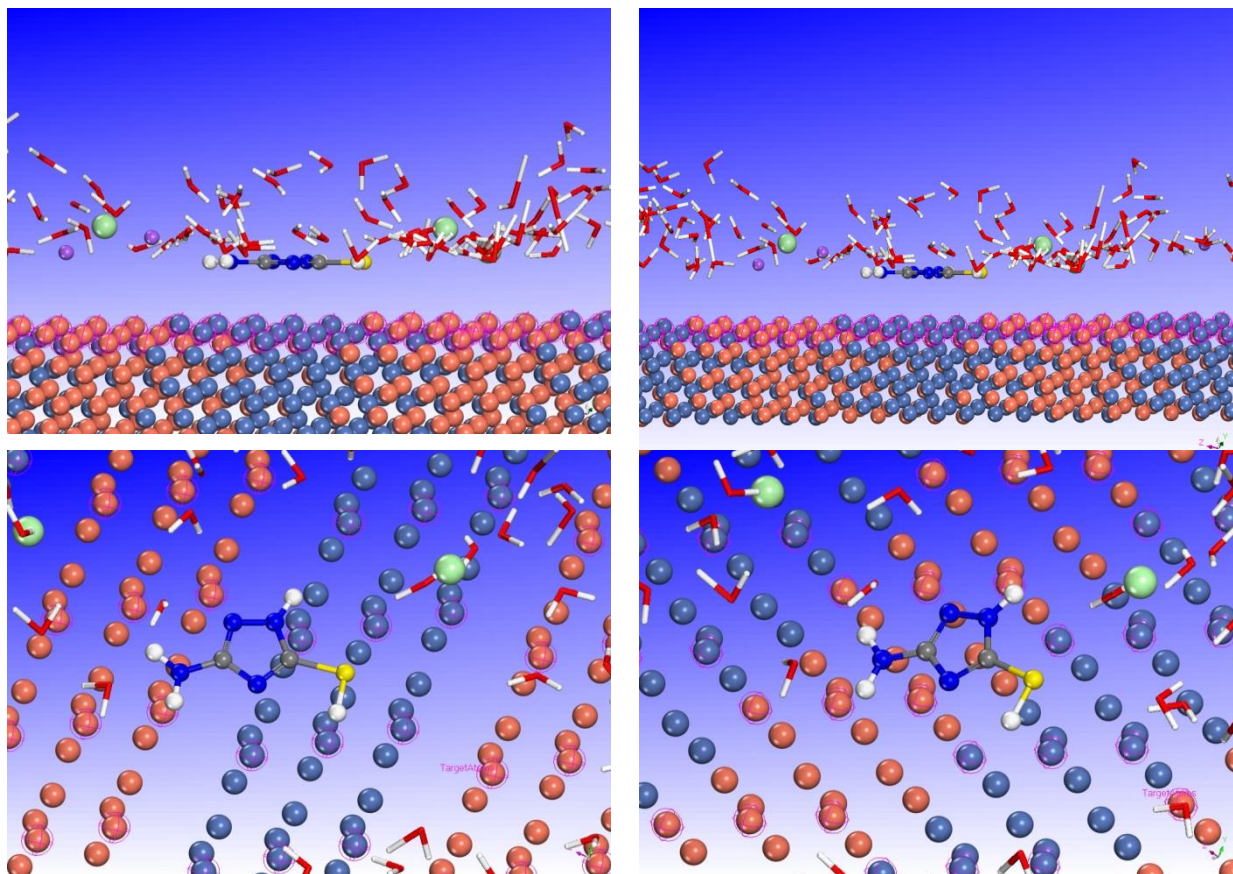


Figure 71. Vues latérale (gauche) et supérieure (droite) des configurations d'adsorption stables pour ATT sur la surface Cu-Ni (111) avec certaines longueurs de liaison molécule-surface

Selon la Figure 71, la configuration d'adsorption la plus favorable pour l'ATT sur la surface métallique se produit lorsque la molécule est alignée de façon parallèle à la surface du Cu-Ni. Dans un système parallèle, les atomes de la molécule et de Cu-Ni forment fréquemment des liaisons étroites. Cela suggère que l'ATT pourrait être capable de donner et de recevoir des électrons à la surface Cu-Ni. Par ailleurs, il est à noter que le composé ATT peut améliorer son absorption sur la surface Cu-Ni en utilisant plusieurs sites actifs d'ATT sur la zone Cu-Ni (111), qui sont les hétéroatomes N et S présents dans sa structure chimique, ce qui signifie le rôle des orbitales de paires solitaires des hétéroatomes dans la liaison covalente avec les orbitales d de Cu-Ni. Il a également été observé que la forme neutre de ATT s'adsorbe parallèlement à la zone Cu-Ni (111) via deux atomes de carbone du cycle, ce qui signifie que les orbitales de type π donnent les électrons aux orbitales non occupées de Cu-Ni [217,225].

Les valeurs des sorties et des descripteurs calculés par la simulation MC pour ATT sur les systèmes Cu-Ni (111) sont résumées dans le Tableau 25. Les paramètres présentés dans le Tableau 25 comprennent l'énergie du substrat (surface du Cu-Ni) égale à zéro. L'énergie totale (E_{tot}) de la configuration du complexe (adsorbant-substrat). Par ailleurs, l'énergie totale (E_{tot}) est définie comme la somme des énergies des composants de l'adsorbant, incluant l'énergie d'adsorption rigide (ERA) et l'énergie de déformation (E_{def}). En outre, l'énergie d'adsorption (E_{ads}) représente l'énergie requise lors de l'adsorption du composant d'adsorbant relaxé sur la surface métallique. Plus précisément, (E_{ads}) est la somme de l'énergie d'adsorption rigide (ERA) et de l'énergie de déformation (E_{def}) associées aux composants de l'adsorbant. L'énergie d'adsorption rigide (ERA) représente l'énergie libérée (ou requise) lorsque les composants d'adsorbant non relaxés (c'est-à-dire avant l'étape d'optimisation géométrique) sont adsorbés sur la surface Cu-Ni. L'énergie de déformation (E_{def}) représente l'énergie lorsque les composants d'adsorbant adsorbés ont été relaxés sur la surface Cu-Ni. Enfin, (dE_{ads}/dNi) représente l'énergie des configurations substrat-adsorbant à partir desquelles l'un des composants d'adsorbant a été retiré [226].

Tableau 25. Résultats et descripteurs calculés par la simulation MC pour les configurations d'adsorption les plus basses de l'inhibiteur ATT et de la surface Cu-Ni (111) en (Kcal/mol)

System	Energy total	Energie d'adsorption	Energie d'adsorption rigide	Energie de déformation	dE_{ads}/dNi ATT	dE_{ads}/dNi Cl	dE_{ads}/dNi Na ⁺	dE_{ads}/dNi H ₂ O
Cu-Ni (111) / ATT	-960,41	-127,23	-102,49	-247,40	-28,18	-0,08	-0,07	-4,37

Les données révèlent que l'énergie d'adsorption (E_{ads}) d'ATT à la surface Cu-Ni atteint de -127,23 Kcal/mol. La négativité de cette valeur indique une adsorption spontanée, robuste et stable de cet inhibiteur sur la surface Cu-Ni [227]. À partir des études théoriques ci-dessus, nous pouvons conclure que l'efficacité élevée d'inhibition d'ATT peut être attribuée à l'adhérence à la surface métallique Cu-Ni par l'atome de soufre (S) et les quatre atomes d'azote (N). Ces derniers contribuent à la formation de liaisons physiques et chimiques solides avec la surface métallique, cela entraîne la création d'une couche protectrice sécurisée. Comme rapporté dans la littérature, les longueurs de liaison les plus courtes entre les sites actifs et les atomes métalliques étaient inférieures à 3,5 Å, ce qui indique que la liaison chimique entre ces atomes est prédominante dans le système d'adsorption, tandis que la

distance de liaison supérieure à 3,5 Å indique que l'interaction majeure dans le système d'adsorption est la physisorption [216,228,229].

De plus, les longueurs de liaison typiques d Cu-Ni/S, d Cu-Ni /N et d Cu-Ni/C pour les configurations de ATT sont respectivement comprises entre 2,352 Å , 2,110 Å et 3,011 Å. Ces longueurs de liaison sont inférieures à 3,5 Å, ce qui montre que la chimisorption est prédominante dans le système d'adsorption étudié. Ce mode d'adsorption a principalement résulté de la constitution d'une couche robuste et imperméable à la surface métallique [224].

III. Analyse théorique de 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTSNH) comme inhibiteur de corrosion pour Cu-30Ni

III.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Protection contre la corrosion de la surface 70Cu-30Ni dans une solution NaCl 3% repose sur la structure chimique de la molécule inhibitrice, du type de liaison (chimisorption) et du nombre de sites d'adsorption. Les atomes de N et de S dans la molécule jouent un rôle crucial en tant que sites d'adsorption, permettant à la MTSNH de former des liaisons de coordination et de se chimisorber sur la surface 70Cu-30Ni en utilisant ses électrons non appariés. Dans ce contexte particulier, les ions chlorure jouent un rôle essentiel en favorisant l'interaction des atomes d'azote par physisorption. Cependant, l'efficacité élevée de cet inhibiteur est attribuable à des facteurs clés tels que la présence d'électrons non appariés dans sa structure et l'effet inductif significatif induit par les groupes ammoniacaux.

Pour une meilleure compréhension comment les molécules inhibitrices interagissent avec la surface de 70Cu-30Ni, la Figure 72 peut être examinée, qui illustre un mécanisme potentiel empêchant l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur cette surface. D'une manière intéressante, les électrons non appariés des atomes d'azote et de soufre s'engagent dans des transferts vers les orbitales d des atomes de cuivre-nickel, renforçant ainsi l'intensité de cette interaction.

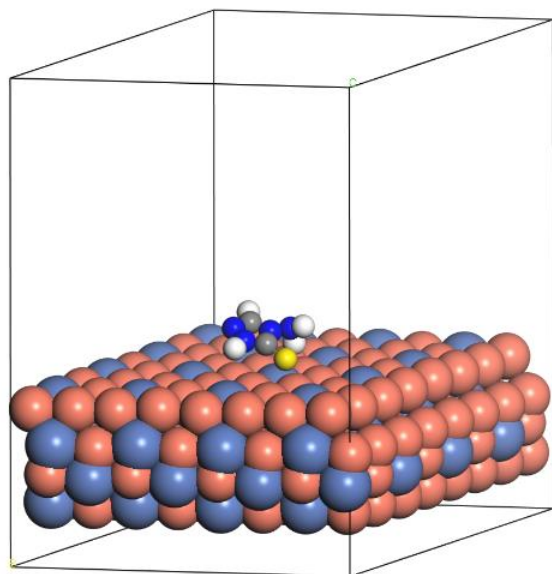


Figure 72. La géométrie des molécules de MTSNH adsorbées telle qu'obtenue à partir de calculs DFT périodiques

Les charges atomiques de Mulliken du MTSNH:

De fait, les résultats soulignent de manière incontestable que les charges négatives sont principalement localisées sur les atomes, à savoir N (1), N (2) et S (8), qui se révèlent être les sites actifs au sein du MTSNH. Cette distribution des charges est clairement illustrée dans la Figure 73, fournissant ainsi une perspective complète sur la répartition des charges au sein de la structure de l'inhibiteur étudié.

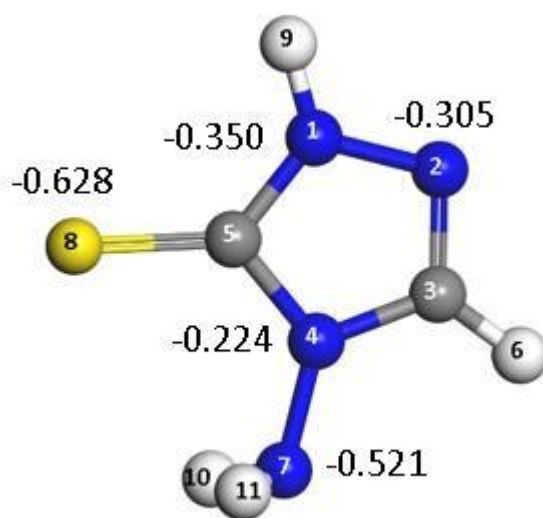


Figure 73. Structure de MTSNH et ses charges atomiques de Mulliken (MAC)

Les distributions HOMO et LUMO et leur symétrie ont été reconnues comme des paramètres essentiels pour évaluer l'activité d'une molécule et prédire le déroulement des réactions chimiques [93,230]. Le HOMO représente les régions de la molécule ayant une prédisposition à donner des électrons à des espèces électrophiles, tandis que le LUMO indique les régions de la molécule ayant une forte inclination à accepter des électrons de la part d'espèces nucléophiles.

Les images des OM frontières révèlent que dans la molécule DGEDDS-MDA, le HOMO est principalement réparti sur tout le cycle 1,2,4-triazole, avec une certaine distribution également sur les groupes amino et thiol des substituants latéraux. La répartition du LUMO présente quelques différences dans le cycle 1,2,4-triazole, mais il est davantage réparti du côté où le groupe thiol est attaché. La valeur relativement élevée du HOMO pour la molécule MTSNH indique sa capacité à établir des interactions avec la surface de l'alliage en effectuant des transferts d'électrons, à la fois en donnant et en acceptant des électrons [160,231].

Les OM frontières et le MEP de DGEDDS-MDA sont illustrés à la Figure 74, et les indices DFT fréquemment utilisés sont fournis dans le Tableau 26.

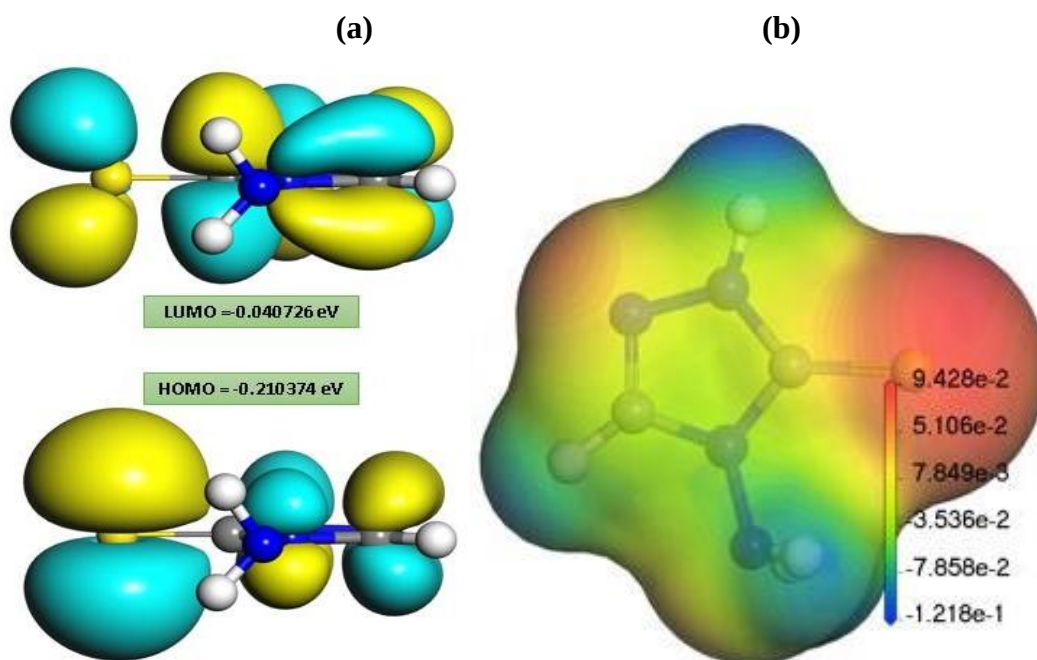


Figure 74. (a) Diagramme d'énergie HOMO et LUMO, (b) carte du potentiel électrostatique (ESP) de MTSNH

Cette réactivité est également prise en compte en analysant ses valeurs relativement faibles d'affinité électronique et de potentiel d'ionisation élevé, ce qui confirme sa capacité équivalente dans son aptitude à l'échange d'électrons. De manière correspondante, la valeur relativement élevée de la souplesse chimique et la faible valeur de la dureté sont également des valeurs attendues qui soutiennent que les molécules MTSNH représentent une entité hautement réactive et possèdent une tendance à l'adsorption lorsqu'elles sont à proximité des surfaces de 70Cu-30Ni.

Tableau 26. Paramètres chimiques théoriques calculés pour la molécule MTSNH et les équations correspondantes utilisées pour leur calcul

<i>Parameters</i>	<i>MTSNH</i>	
<i>E_{HOMO}</i>	-0,21037	eV
<i>E_{LUMO}</i>	-0,04073	eV
<i>Energie d'ionisation (I)</i>	5,72457	eV
<i>Affinité électronique (A)</i>	1,10821	eV
<i>Energie de gap ($\Delta E=E_g$)</i>	4,61636	eV
<i>Electronégativité (χ)</i>	3,41639	eV
<i>Dureté globale (η)</i>	2,30818	eV ⁻¹
<i>Mollesse globale (σ)</i>	0,43324	eV
<i>Fonction de travail (ϕ) de Cu₇Ni₃</i>	4,3271	eV
<i>Transfert d'électron (ΔN)</i>	0,19726	(e)
<i>Puissance électro-donatrice ($\omega+$)</i>	1,10867	eV
<i>Puissance électro-donatrice ($\omega-$)</i>	4,52506	eV
<i>Électrophilicité nette ($\Delta\omega+/-$)</i>	0,88768	eV
<i>Électrophilicité globale (ω)</i>	2,52834	eV
<i>Nucléophilicité globale (ε)</i>	0,39552	eV
<i>Énergie de formation (E_F)</i>	-2,8718	eV

L'analyse des charges atomiques de Mulliken (MAC) revêt une grande importance pour identifier les sites (atomes) responsables de l'adsorption sur les métaux. La liaison entre la surface de l'alliage et les molécules d'inhibiteur est généralement considérée comme se produisant de manière favorable sur l'atome présentant la charge négative la plus élevée [159]. La Figure 74 présente les MAC pour l'inhibiteur MTSNH, montrant que la charge négative la plus élevée se trouve sur l'atome de soufre attaché. Cela indique que ce centre a la densité électronique la plus élevée et interagira préférentiellement avec la surface de l'alliage.

Cette observation est également confirmée dans la Figure 74b, où le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule MTSNH est présenté (zone en rouge).

Tableau 27. Valeurs d'énergie sélectionnées pour l'adsorption de MTSNH sur la surface 70Cu-30Ni (111) calculées par des simulations MD

Systèmes	$E_{\text{interaction}} \text{ (kJ/mol)}$	$E_{\text{liaison}} \text{ (kJ/mol)}$
MTSNH	-27,823	27,823

Les informations exposées dans le Tableau 27 révèlent des détails cruciaux sur l'interaction entre MTSNH et la surface 70Cu-30Ni. L'énergie d'interaction (E_{ads}) mesurée pour MTSNH s'élève à -27,823 kcal/mol, une valeur négative qui atteste clairement de l'adsorption spontanée de MTSNH sur cette surface métallique. Cette observation suggère que l'efficacité remarquable de MTSNH en tant qu'inhibiteur de corrosion découle en grande partie de sa forte affinité pour la surface du 70Cu-30Ni, une affinité principalement attribuée aux atomes d'azote et de soufre présents dans la molécule. Les interactions entre MTSNH et la surface métallique sont notables, comme en témoignent les courtes distances de liaison de seulement 2,36 Å entre les atomes de soufre de l'anneau et la surface métallique. Ces distances de liaison inférieures à 3,5 Å indiquent de manière concluante que la chimisorption prédomine dans le processus d'adsorption étudié. En résumé, la nature spontanée de l'adsorption, associée à des liaisons chimiques solides et à des distances de liaison minimales, renforce la réputation de MTSNH comme un inhibiteur de corrosion hautement efficace pour la surface 70Cu-30Ni.

III.2 Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire

Pour analyser les interactions entre les inhibiteurs examinés et la surface de l'alliage, nous avons procédé à des calculs de la Fonction de Distribution Radiale (RDF) en utilisant toutes les données de la simulation. Les calculs sont synthétisés dans le Tableau 28, tandis que la Figure 75 met en évidence la configuration d'adsorption optimale du MTS sur la surface 70Cu-30Ni (111).

L'observation de la Figure 75 révèle que l'inhibiteur MTSNH s'adsorbe de manière efficace à la surface de l'alliage 70Cu-30Ni. Peu importe la concentration, l'inhibiteur s'adsorbe de manière plane sur la surface de l'alliage, exposant ainsi les atomes de soufre, comme indiqué par les charges de Mulliken. Ces résultats, issus des simulations, confirment une fois de plus,

en concordance avec les résultats expérimentaux, la forte propension des inhibiteurs à s'adsorber et à protéger l'alliage 70Cu-10Ni en raison de leur grande affinité pour le transfert d'électrons à la surface de l'alliage [232].

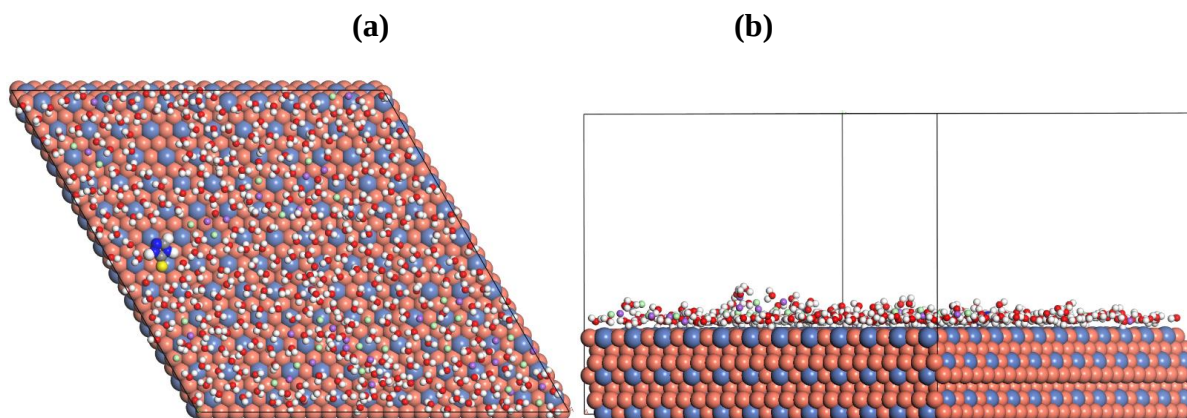


Figure 75. Les simulations de MD ont fourni des configurations d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur MTSNH sur la surface 70Cu-30Ni (111). (a) vue de dessus, (b) vue de côté

Les calculs de Monte Carlo tels qu'illustrés dans le Tableau 28, coïncident avec les résultats obtenus par expérimentation. Lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente (1%, 2%, 3%), l'énergie d'adsorption de l'inhibiteur MTSNH augmente également, passant de -45,60 kcal/mol (1%) à -50,84 kcal/mol (2%) puis à -56,69 kcal/mol (3%). La négativité de l'énergie d'adsorption dénote la nature spontanée du processus d'adsorption [154]. Ainsi, nos résultats théoriques offrent une interprétation cohérente des observations expérimentales et confirment la capacité de la MTSNH à se fixer efficacement à la surface de 70Cu-30Ni.

Tableau 28. Énergie totale de la molécule MTSNH depuis la surface dEads/dNi dans une solution de 3 % de NaCl (27Na⁺, 27 H₃O⁺, 27 OH⁻, 27 Cl⁻, et 300 H₂O) à 298,15 K et 1 atm.

	Energie totale	MTSNH: dEad/dN
1 %	-38,36950201	-45,60438128
2 %	-42,78199474	-50,84888513
3 %	-47,70192414	-56,69650692

IV. Analyse théorique de 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) comme inhibiteur de corrosion pour 70Cu-30Ni

IV.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La configuration chimique de la molécule inhibitrice, la nature de la liaison (chimisorption), ainsi que la quantité de sites d'adsorption sont des facteurs déterminants pour la préservation de la surface 70Cu-30Ni dans une solution neutre (physisorption). Étant donné que les atomes de N et de S dans la molécule servent de sites d'adsorption, MTS peut établir des liaisons de coordination et se chimisorber sur la surface 70Cu-30Ni en utilisant les électrons non appariés, où les ions chlorure peuvent facilement protoner les atomes d'azote par physisorption. L'efficacité inhibitrice élevée de l'inhibiteur remarquable de l'inhibiteur découle de la présence d'électrons non appariés et à l'effet inductif des groupes ammoniacaux. Sur le contact 70Cu-30Ni/NaCl, la Figure 76 illustre une méthode potentielle par laquelle la molécule d'inhibiteur d'adsorption est prévenue. De plus, les électrons non appariés des atomes d'azote et de soufre sont transférés vers les orbitales d des atomes de cupro-nickel.

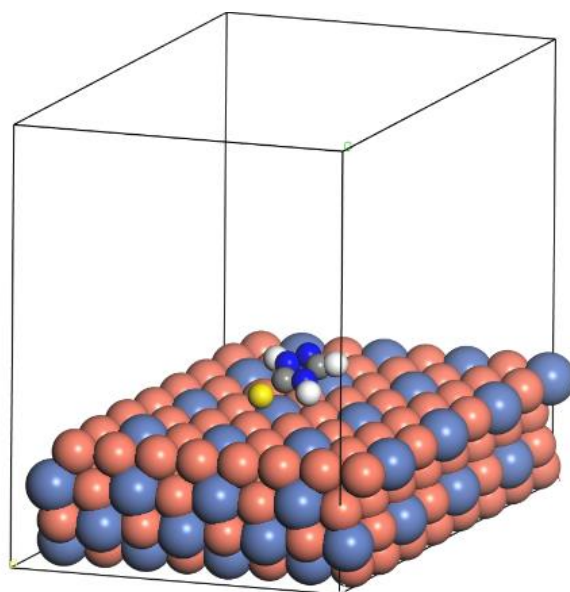


Figure 76. La géométrie des molécules de MTS adsorbées telle qu'obtenue à partir de calculs DFT périodiques

Les charges atomiques de Mulliken du MTS:

En réalité, les résultats révèlent clairement que les atomes étaient au centre des charges négatives, tels que N (1), N (2) et S (8) sont les sites actifs dans le MTS, comme illustré dans la Figure 77, qui reflète la répartition des charges dans l'ensemble des structures de

l'inhibiteur étudié. La réactivité locale est étudiée en utilisant la fonction de Fukui condensée, qui a été utilisée pour différencier le comportement chimique de chaque atome dans l'inhibiteur testé avec différents groupes de substitution, comme illustré dans le Tableau 6. Les sites moléculaires S (8) dans le MTS avec de fortes valeurs de f_k^- sont les sites préférés pour la donation d'électrons lorsque la molécule est attaquée par un réactif électrophile. En revanche, les sites moléculaires N (1) dans le MTS avec de grandes valeurs de f_k^+ sont les endroits où les molécules prennent des électrons lorsqu'elles sont attaquées par un réactif nucléophile.

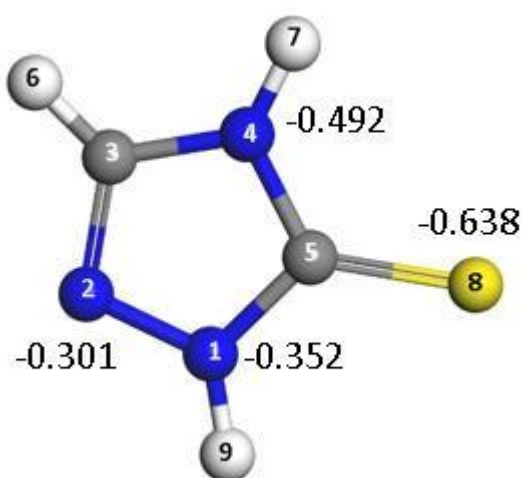


Figure 77. Les calculs effectués pour les atomes de la molécule inhibitrice MTS.

La densité électronique est un élément crucial pour définir les paramètres de réactivité chimique. Nous avons examiné la densité électronique en ayant recours à la méthode des orbitales de liaison naturelles (NBO), en tenant compte de la souplesse (σ), de l'électronegativité (χ) et de la dureté (η) [233,234]. Les molécules dures ont un grand écart HOMO-LUMO, tandis que les molécules molles ont un petit écart HOMO-LUMO, comme le montre la Figure 78a. Par conséquent, la molécule MTS, qui présente un petit écart d'énergie et une grande souplesse, montre une efficacité inhibitrice élevée. Cela pourrait également être prouvé en calculant un paramètre chimique quantique supplémentaire σ qui quantifie la souplesse de la molécule et, par conséquent, sa réactivité $\sigma = \frac{1}{\eta}$ (Tableau 29).

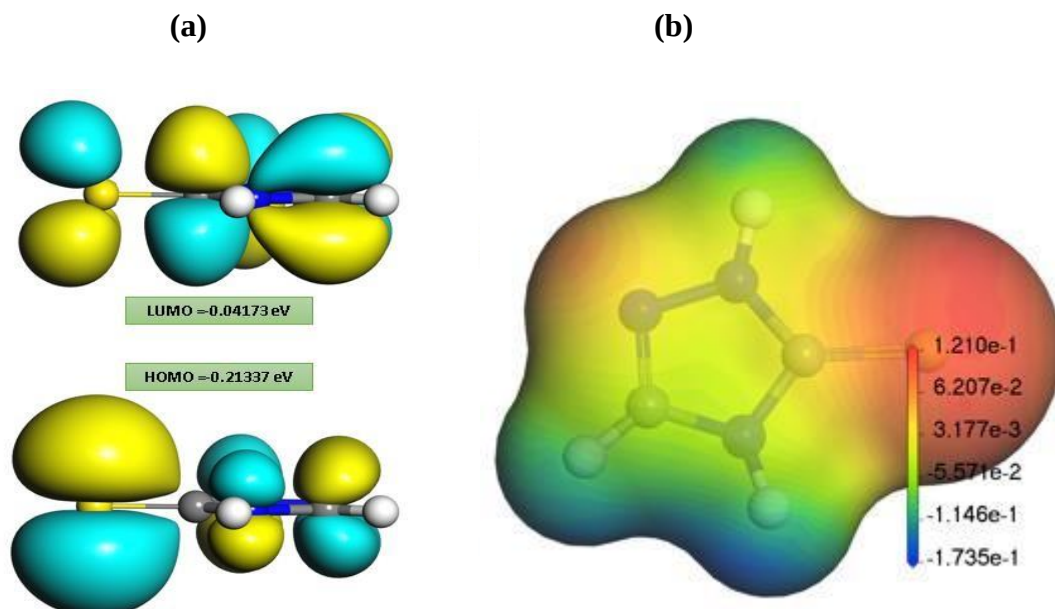


Figure 78. (a) Diagramme d'énergie HOMO et LUMO, (b) carte du potentiel électrostatique (ESP) de MTS

Selon la convention, la carte ESP fait référence aux zones d'activité nucléophile et électrophile dans les molécules ; le bleu représente la zone négative, tandis que le rouge à jaune montre la région positive, qui contient le soufre. Figure 78b, la carte ESP montre que toutes les zones vertes et bleues se trouvaient dans des groupes négativement chargés, tels que les hétéroatomes, tels que les atomes NH et N, et un noyau hétérocyclique. Les cartes ESP mettent en évidence les sites réactifs des inhibiteurs ; les atomes carbone-hydrogène, soufre et azote sont mis en évidence comme les principaux sites d'adsorption pour MTS. Il est donc raisonnable de supposer que l'inhibiteur MTS possède plusieurs sites d'adsorption qui se distinguent grâce aux atomes N et S [152].

Tableau 29. Paramètres de la structure électronique moléculaire de la molécule inhibitrice MTS

<i>Parameters</i>	<i>MTS</i>	
E_{HOMO}	-0,21337	eV
E_{LUMO}	-0,04173	eV
<i>Energie d'ionisation (I)</i>	5,80618	eV
<i>Affinité électronique (A)</i>	1,13540	eV
<i>Energie de gap ($\Delta E=E_g$)</i>	4,67078	eV
<i>Electronégativité (χ)</i>	3,47079	eV
<i>Dureté globale (η)</i>	2,33539	eV ⁻¹
<i>Mollesse globale (σ)</i>	0,42819	eV
<i>Fonction de travail (ϕ) de Cu₇Ni₃</i>	4,3271	eV
<i>Transfert d'électron (ΔN)</i>	0,183313	(e)
<i>Puissance électro-donatrice (ω^+)</i>	1,13562	eV

Puissance électro-donatrice (ω^-)	4,60641	eV
Électrophilicité nette ($\Delta\omega^{+/-}$)	0,91853	eV
Électrophilicité globale (ω)	2,57909	eV
Nucléophilicité globale (ε)	0,38773	eV
Énergie de formation (E_F)	-2,07886	eV

L'analyse des fonctions de Fukui a été utilisée pour confirmer l'interaction des particules locales. Les fonctions de Fukui (FF) se distinguent en tant que la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système en fonction au nombre d'électrons N dans un potentiel externe fixe v_r . En utilisant les dérivées droite et gauche du nombre d'électrons, les chercheurs d'il y a 23 ans ont déterminé les fonctions de Fukui électrophiles et nucléophiles du site k d'une molécule [235].

Tableau 30. Valeurs d'énergie sélectionnées pour l'adsorption de MTS sur la surface 70Cu-30Ni (111) calculées par des simulations MD

Systems	$E_{\text{interaction}}$ (kJ/mol)	E_{liaison} (kJ/mol)
MTS	-25,661	25,661

Le tableau 30 révèle que l'énergie d'interaction (E_{ads}) de MTS est de -25,661 kcal/mol. La valeur négative signale que l'adsorption de MTS à la surface 70Cu-30Ni se déroule de manière spontanée, conformément aux résultats obtenus. Cela suggère que l'efficacité élevée d'inhibition de MTS est due à son adhérence à la surface métallique par l'intermédiaire de l'atome d'azote et le soufre. La molécule MTS interagit de manière significative avec la surface du métal 70Cu-30Ni, comme en témoignent les distances de liaison de seulement 2,40 Å entre les atomes de soufre de l'anneau et la surface. Ces distances de liaison inférieures à 3,5 Å indiquent clairement que la chimisorption prédomine dans le système d'adsorption étudié. [224].

IV.2 Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire

Les calculs de la Fonction de Distribution Radiale (RDF) ont été effectués en utilisant l'ensemble de la trajectoire. Les résultats sont succinctement récapitulés dans le Tableau 31, tandis que la Figure 79 met en évidence la configuration d'adsorption optimale du MTS sur la surface 70Cu-30Ni (111).

Comme illustré dans la Figure 79, Il est manifeste que l'ensemble des molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface 70Cu-30Ni (111) de manière presque parallèle ou plate. Cela résulte clairement de la formation de liaisons de coordination forte et de liaison rétro sur la surface métallique entre la molécule inhibitrice et les atomes de 70Cu-30Ni. L'efficacité de MTS pour prévenir la croissance de la corrosion est proportionnelle à leur couverture de surface.

Dans cette étude, l'inhibiteur adsorbe à plat. Il est bien connu que les molécules inhibitrices couvrent une plus grande surface sur les surfaces métalliques et présentent une meilleure efficacité d'inhibition si elles contiennent plus d'hétéroatomes avec des systèmes conjugués. La structure de la molécule inhibitrice révèle que MTS contient des hétéroatomes [153]. Par conséquent, une meilleure efficacité inhibitrice est attendue, ce qui est conforme aux données expérimentales.

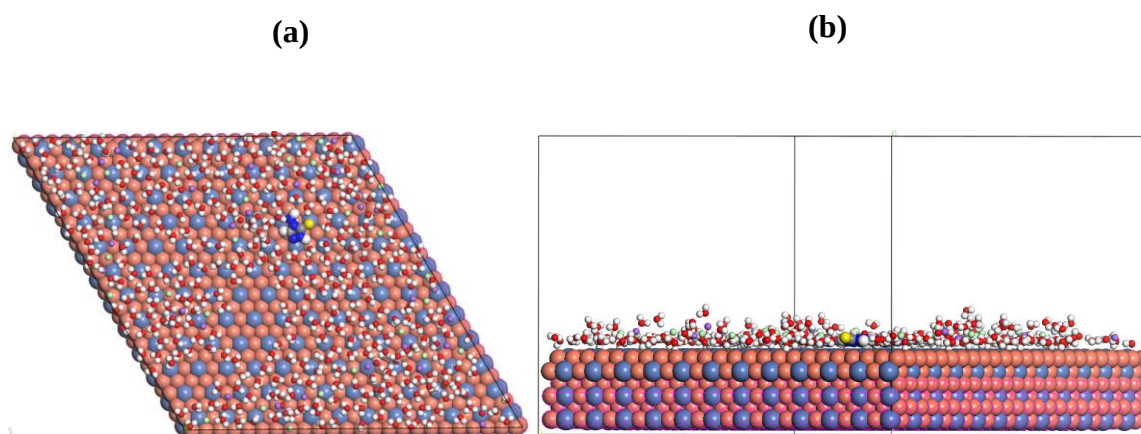


Figure 79. Les simulations de MD ont fourni des configurations d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur MTS sur la surface 70Cu-30Ni (111). (a) vue de dessus, (b) vue de côté

Au fur et à mesure que l'on fait croître la concentration de l'inhibiteur (augmentation des nombres moléculaires de 1 % à 2 %, puis 3 %), l'énergie d'adsorption de l'inhibiteur MTS augmente également (Tableau 31) [96].

Tableau 31. Énergie totale de la molécule MTS depuis la surface dEads/dNi dans une solution de 3 % de NaCl (27Na⁺, 27 H₃O⁺, 27 OH⁻, 27 Cl⁻, et 300 H₂O) à 298,15 K et 1 atm.

	Energie totale	MTS: dEad/dN
1 %	-25,33910729	-42,98393844
2 %	-28,25310463	-47,92709136
3 %	-31,50221166	-53,43870687

L'énergie d'adsorption (E_{ads}) permet de déterminer la force avec laquelle MTS est adsorbée à la surface du métal. Au sein de cette recherche, les énergies d'adsorption ont été déterminées à partir des énergies moyennes des configurations d'adsorption observées à l'équilibre. La valeur d' E_{ads} pour la MTS était de 42,98 kJ/mol. Par conséquent, nos résultats théoriques fournissent une explication cohérente des données expérimentales et confirment la capacité de la MTS à recouvrir la surface de 70Cu-30Ni.

V. Conclusion

Cette étude a minutieusement exploré les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs ATT, MTSNH et MTS à la surface de l'alliage 70Cu-30Ni dans des conditions de corrosion simulées. Grâce à l'utilisation de méthodes théoriques telles que la DFT et des simulations de dynamique moléculaire, il a été démontré que ces inhibiteurs s'adsorbent efficacement à la surface de l'alliage, créant ainsi une couche protectrice essentielle pour prévenir la corrosion du matériau. Cette adsorption repose principalement sur les atomes d'azote et de soufre présents dans les molécules des inhibiteurs. En outre, l'analyse des charges de Mulliken, des cartes d'électrostaticité moléculaire (MEP) et des Fonctions de Distribution Radiale (RDF) a confirmé la forte tendance des inhibiteurs à former des liaisons chimiques solides avec la surface métallique. Ces résultats concordent parfaitement avec les données expérimentales, soulignant ainsi l'importance cruciale de ces inhibiteurs dans la protection contre la corrosion.

Nos calculs théoriques ont en outre révélé que les composés hétérocycliques, du fait de leur forte capacité de donation d'électrons et de leur faible écart d'énergie, ces composés hétérocycliques exhibent une efficacité d'inhibition exceptionnelle. En outre, l'exploration des sites atomiques a mis en évidence la présence de centres hautement réactifs au sein de ces molécules, expliquant ainsi leur efficacité inhibitrice. Cette étude apporte des contributions significatives à la compréhension des mécanismes d'adsorption des inhibiteurs ATT, MTSNH

et MTS, cela élargit l'horizon de la lutte contre la corrosion des matériaux métalliques et l'élaboration de inhibiteurs à encore plus haute performance.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était d'examiner les propriétés des dérivées d'azoles en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les alliages cupro-nickel en présence de milieux chlorure. Nous avons approfondi cette recherche en utilisant des techniques électrochimiques stationnaires (relevé des courbes courant-potentiel) et transitoires (mesure de l'impédance électrochimique). Pour caractériser les films inhibiteurs formés, nous avons exploité la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS, ainsi qu'une étude théorique basée sur la méthode DFT, et des simulations Monte Carlo, visant à acquérir une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption de ces dérivés.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement d'adsorption de l'ATT sur le Cu-30Ni et le Cu-10Ni, ainsi qu'à étudier l'effet du MTS et du MTSNH sur le Cu-30Ni en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans une solution de NaCl à 3%. Les principales conclusions de cette étude peuvent être résumées comme suit :

- ✓ Les résultats des mesures de polarisation potentiodynamique (PDP) ont montré que l'ATT, MTSNH, et MTS peuvent être considérés comme des inhibiteurs de type mixte, avec une prédominance anodique, pour les deux alliages (Cu-30Ni et Cu-10Ni) ;
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) révèle que l'ATT présente une inhibition significative du processus de corrosion du Cu-30Ni et du Cu-10Ni, avec une augmentation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration. Les valeurs maximales d'inhibition atteignent 99,37 % pour le Cu-30Ni et 94,22 % pour le Cu-10Ni à une concentration de 0,5 mM. En revanche, les deux triazoles, le MTSNH et le MTS, inhibent de manière significative le processus de corrosion du Cu-30Ni, avec une augmentation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration. Les valeurs maximales d'inhibition atteignent 96,8 % pour le MTSNH et 94,9 % pour le MTS à une concentration de 1 mM ;
- ✓ Le Cu-30Ni a une grande résistance à la corrosion que le Cu-10Ni, cette découverte est cohérente avec l'analyse SEM/EDX;

- ✓ Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des composés étudiés obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables ;
- ✓ Le pouvoir inhibiteur des composés étudiés décroît avec l'augmentation de la température dans la gamme de température étudiée 293– 323K. ceci conduit à l'augmentation d'énergie d'activation, ce qui montre un changement dans le mécanisme de passage du métal en solution.

La deuxième partie de notre travail était concentrée sur l'adsorption des inhibiteurs ATT, MTSNH, et MTS à la surface de l'alliage Cu-30Ni dans des conditions de corrosion simulées. À l'aide de simulations théoriques telles que la DFT et la dynamique moléculaire, nous avons confirmé que ces inhibiteurs forment une couche protectrice vitale contre la corrosion en se liant efficacement à la surface métallique. Cette adsorption est principalement due aux atomes d'azote et de soufre présents dans les molécules des inhibiteurs. Nos calculs théoriques ont également montré que les composés hétérocycliques avec une forte capacité à donner des électrons et un faible écart énergétique sont particulièrement efficaces en tant qu'inhibiteurs. En analysant les sites atomiques, nous avons identifié des centres très réactifs au sein de ces molécules, expliquant ainsi leur efficacité inhibitrice. Notre étude a montré une bonne corrélation entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux, renforçant ainsi la fiabilité de nos conclusions.

Par conséquent, les perspectives de cette étude pourraient être les suivantes:

- La caractérisation de la surface des alliages cupro-nickel par d'autres méthodes comme XPS, DRX ;
- Approfondir l'étude du pouvoir inhibiteur de MTSNH et MTS sur le Cu-10Ni dans un milieu NaCl 3% ;
- Explorer également l'efficacité d'ATT, MTSNH, MTS dans d'autres environnements tels que H_2SO_4 et HNO_3 , ainsi que sur d'autres types d'alliages.

Référence

- [1] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science*. 67 (2013) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.029>.
- [2] M.B. Kermani, D. Harrop, The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry, *SPE Production & Facilities*. 11 (1996) 186–190. <https://doi.org/10.2118/29784-PA>.
- [3] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corrosion Science*. 52 (2010) 3033–3041. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.022>.
- [4] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, J. García-Antón, A. Guenbour, Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H₃PO₄: Application of the response surface methodology, *Materials Chemistry and Physics*. 133 (2012) 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.024>.
- [5] X. Guo, Z. Zhang, P. Xing, S. Wang, Y. Guo, Y. Zhuang, Kinetic mechanism of copper extraction from methylchlorosilane slurry residue using hydrogen peroxide as oxidant, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. (2023) S1004954123000472. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.02.007>.
- [6] M. Finšgar, D. Kek Merl, An electrochemical, long-term immersion, and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution, *Corrosion Science*. 83 (2014) 164–175. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.016>.
- [7] M.N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *International Journal of Biological Macromolecules*. 55 (2013) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044>.
- [8] H.-Q. Fan, D.-D. Shi, M.-M. Ding, M.-C. Li, Y.F. Cheng, Q. Li, Preparation of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane film on brass and its corrosion resistance in natural seawater, *Progress in Organic Coatings*. 138 (2020) 105392. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105392>.
- [9] M.S. Parvizi, A. Aladjem, J.E. Castle, Behaviour of 90–10 cupronickel in sea water, *International Materials Reviews*. 33 (1988) 169–200. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.169>.

- [10] Z. Zhu, S. Li, R. Zhang, Investigation of corrosion characteristics of Cu-10Ni-1.2Fe- x Mn (x = 0.53, 0.87, 1.19) alloy in 3.5% NaCl solution, RSC Advances. 11 (2021) 11318–11328. <https://doi.org/10.1039/D0RA10678J>.
- [11] G.A. Gaber, W.A. Hussein, A.S.I. Ahmed, Comparative study of electrochemical Corrosion of Novel Designs of 90/10 and 70/30 Copper-Nickel Alloys in Brine Solutions, Egyptian Journal of Chemistry. 63 (2020) 1527–1540. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.16389.2001>.
- [12] R. Gasparini, C. Della Rocca, E. Ioannilli, Mechanism of protective film formation on Cu-alloy condenser tubes with FeSO₄ treatment, Corrosion Science. 10 (1970) 157–163. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(70\)80012-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80012-9).
- [13] N. International, Corrosion Costs and Preventive Strategies In the United States, (n.d.).
- [14] C. Li, Effect of Corrosion Inhibitor on Water Wetting and Carbon Dioxide Corrosion In Oil-Water Two-Phase Flow, (n.d.).
- [15] A.A. El-Shafei, M.N.H. Moussa, A.A. El-Far, The corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution, Materials Chemistry and Physics. 70 (2001) 175–180. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00496-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00496-X).
- [16] C.M. Hansson, The Impact of Corrosion on Society, Metall and Mat Trans A. 42 (2011) 2952–2962. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0703-2>.
- [17] A.M.O. Mohamed, M. Maraqa, J. Al Handhaly, Impact of land disposal of reject brine from desalination plants on soil and groundwater, Desalination. 182 (2005) 411–433. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.035>.
- [18] J.P. Frick, L.R. Scharfstein, T.M. Parrill, G. Haaland, Corrosion of 90-10 Cupronickel Alloys in Seawater Systems, JOM. 37 (1985) 28–30. <https://doi.org/10.1007/BF03258659>.
- [19] K. Ravindran, Copper-nickel alloys for marine aquacultural engineering, (n.d.).
- [20] A. Drach, I. Tsukrov, J. DeCew, B. Celikkol, Engineering procedures for design and analysis of submersible fish cages with copper netting for exposed marine environment, Aquacultural Engineering. 70 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2015.11.001>.
- [21] SS. Anargh, A. Sunil, MP. Yadukrishnan, K. Arun Raj, KA. Anirudh, K.V. Shankar, Study of Stress Corrosion Cracking Resistance Of Copper Based Spinodal Alloys-Part 1, Materials Today: Proceedings. 24 (2020) 2185–2192. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.676>.

- [22] R.G. Metcalfe, N. Pearce-Boltec, Stress corrosion cracking of a copper elbow fitting, *Engineering Failure Analysis*. 90 (2018) 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.03.016>.
- [23] M.B. Kannan, P.K. Shukla, 11 - Stress corrosion cracking (SCC) of copper and copper-based alloys, in: V.S. Raja, T. Shoji (Eds.), *Stress Corrosion Cracking*, Woodhead Publishing, 2011: pp. 409–426. <https://doi.org/10.1533/9780857093769.3.409>.
- [24] C. Jing, Z. Wang, Y. Gong, H. Huang, Y. Ma, H. Xie, H. Li, S. Zhang, F. Gao, Photo and thermally stable branched corrosion inhibitors containing two benzotriazole groups for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution, *Corrosion Science*. 138 (2018) 353–371. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.027>.
- [25] Q. Zhao, G. Hu, R. Huang, L. Qiang, X. Zhang, Iodide-induced galvanic replacement of nickel film on copper as activator for electroless nickel-phosphorus plating, *Materials Letters*. 314 (2022) 131833. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131833>.
- [26] R.C.N. Liberto, R. Magnabosco, N. Alonso-Falleiros, Selective corrosion of 550°C aged Cu₁₀Ni–3Al–1.3Fe alloy in NaCl aqueous solution, *Corrosion Science*. 53 (2011) 1976–1982. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.018>.
- [27] H. Tong, X. Liu, Y. Sui, F. Liu, Y. Liu, X. Li, J. Hou, Failure analysis of 70/30 cupronickel tubes serving in a heat exchanger, *Engineering Failure Analysis*. 152 (2023) 107460. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107460>.
- [28] D.D. MacDonald, B.C. Syrett, S.S. Wing, CORROSION OF COPPER-NICKEL ALLOYS 706 AND 715 IN FLOWING SEA WATER. - 1 EFFECT OF OXYGEN., *Corrosion*. 34 (1978) 289–301. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-34.9.289>.
- [29] B.C. Syrett, D.D. Macdonald, The Validity of Electrochemical Methods for Measuring Corrosion Rates of Copper-Nickel Alloys in Sea Water, *Corrosion*. 35 (1979) 505–509. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-35.11.505>.
- [30] M. Pourbaix, A. Pourbaix, Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56 (1992) 3157–3178. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90295-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90295-T).
- [31] R. Parsons, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 13 (1967) 471. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80059-7).
- [32] E.M.M. Sutter, C. Fiaud, D. Lincot, Electrochemical and photoelectrochemical characterization of naturally grown oxide layers on copper in sodium acetate solutions

- with and without benzotriazole, *Electrochimica Acta*. 38 (1993) 1471–1479. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80085-E](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80085-E).
- [33] G. Bianchi, P. Longhi, Copper in sea-water, potential-pH diagrams, *Corrosion Science*. 13 (1973) 853–864. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(73\)80067-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(73)80067-8).
- [34] C. Xie, I. Milošev, F.U. Renner, A. Kokalj, P. Bruna, D. Crespo, Corrosion resistance of crystalline and amorphous CuZr alloys in NaCl aqueous environment and effect of corrosion inhibitors, *Journal of Alloys and Compounds*. 879 (2021) 160464. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160464>.
- [35] G. Kear, B.D. Barker, K. Stokes, F.C. Walsh, Electrochemical Corrosion Behaviour of 90–10 Cu–Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*. 34 (2004) 659–669. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000031164.32520.58>.
- [36] B. Miller, M.I. Bellavance, Rotating Ring-Disk Electrode Studies of Corrosion Rates and Partial Currents: Cu and Cu₃₀Zn in Oxygenated Chloride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1510. <https://doi.org/10.1149/1.2404033>.
- [37] G. Faita, G. Fiori, D. Salvatore, Copper behaviour in acid and alkaline brines—I kinetics of anodic dissolution in 0.5M NaCl and free-corrosion rates in the presence of oxygen, *Corrosion Science*. 15 (1975) 383–392. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(75\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(75)90005-0).
- [38] X. Zhang, T. Cui, X. Zhang, Q. Liu, Z. Dong, C. Man, Effect of Nd addition on the microstructure, mechanical properties, shape memory effect and corrosion behaviour of Cu–Al–Ni high-temperature shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 858 (2021) 157685. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157685>.
- [39] S. Hajjaji, B. Ouaki, M. Benmessaoud, A. Al Maofari, F. Guedira, Temperature Effect on the Corrosion Behavior of Copper inhibited by 3,4'-bi-1,2,4-Triazole in neutral salt-spray (NaCl 3%) Medium, *Albaydha University Journal*. 4 (2023). <https://doi.org/10.56807/buj.v4i03.322>.
- [40] B.C. Syrett, Erosion-Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Sea Water and Other Aqueous Environments—A Literature Review, *CORROSION*. 32 (1976) 242–252. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-32.6.242>.
- [41] M. Benmessaoud, K. Es-Salah, A. Kabouri, N. Hajjaji, H. Takenouti, A. Srhiri, Contribution to a Comparative Study of the Corrosion Inhibiting Effect of Some Azoles, to Protect the Cu₇₀-30Ni Alloy in Aerated NaCl 3% in Presence of Ammonia, *MSA*. 02 (2011) 276–283. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.24036>.

- [42] The flow corrosion mechanism of copper base alloys in sea water in the presence of sulphide contamination, *Corrosion Science*. 22 (1982) 585–607. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(82\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90057-9).
- [43] W. Schleich, Typical Failures of CuNi 90/10 Seawater Tubing Systems and How to Avoid Them, (n.d.).
- [44] P.T. Gilbert, F.L. LaQue, Jet Impingement Tests, *J. Electrochem. Soc.* 101 (1954) 448. <https://doi.org/10.1149/1.2781298>.
- [45] W.W. Kirk, T.S. Lee, R.O. Lewis, CORROSION AND MARINE FOULING CHARACTERISTICS OF COPPER-NICKEL ALLOYS, (1985). <https://trid.trb.org/view/428326> (accessed July 12, 2023).
- [46] R.D.K. Misra, G.T. Burstein, The repassivation of nickel-copper alloys in sulphuric acid, *Corrosion Science*. 24 (1984) 305–323. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90016-7).
- [47] F.K. Crundwell, The anodic dissolution of 90% copper-10% nickel alloy in hydrochloric acid solutions, *Electrochimica Acta*. 36 (1991) 2135–2141. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85221-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85221-R).
- [48] P. Druska, H.-H. Strehblow, Surface analytical examination of passive layers on Cu-Ni alloys part II. Acidic solutions, *Corrosion Science*. 38 (1996) 1369–1383. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00026-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00026-1).
- [49] R.E. Hummel, R.J. Smith, The passivation of nickel in aqueous solutions—III. The passivation of Ni-30 wt% Cu alloys as studied by in situ electrochemical and optical techniques, *Corrosion Science*. 28 (1988) 279–288. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90110-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90110-2).
- [50] R.G. Blundy, M.J. Pryor, The potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys, *Corrosion Science*. 12 (1972) 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(72\)90567-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(72)90567-7).
- [51] C. Kato, J.E. Castle, B.G. Ateya, H.W. Pickering, On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air Saturated Aqueous NaCl Solution: II . Composition of the Protective Surface Layer, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1897. <https://doi.org/10.1149/1.2130032>.
- [52] J.M. Popplewell, R.J. Hart, J.A. Ford, The effect of iron on the corrosion characteristics of 90-10 cupro nickel in quiescent 3.4%NaCl solution, *Corrosion Science*. 13 (1973) 295–309. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(73\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(73)90007-3).

- [53] R.F. North, M.J. Pryor, The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys, *Corrosion Science*. 10 (1970) 297–311. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(70\)80022-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80022-1).
- [54] R.F. North, M.J. Pryor, The protection of Cu by ferrous sulphate additions, *Corrosion Science*. 8 (1968) 149-150,IN5,151-157. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(68\)80197-0](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(68)80197-0).
- [55] K.D. Efird, Potential-pH Diagrams for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in Sea Water, *CORROSION*. 31 (1975) 77–83. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-31.3.77>.
- [56] K.D. EFIRD, The Synergistic Effect of Ns and Fe on the Sea Water Corrosion of Copper Alloys, *Corrosion*. 33 (2013) 347–350. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-33.10.347>.
- [57] NACE Glossary of Corrosion Terms, *CORROSION*. 20 (1964) 267t–268t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.8.267t>.
- [58] ISO 8044:1999(fr), Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions, (n.d.). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-3:v1:fr> (accessed May 13, 2023).
- [59] A.D. Mercer, Fourth European Symposium on Corrosion Inhibitor, *British Corrosion Journal*. 11 (1976) 59–61. <https://doi.org/10.1179/000705976798320142>.
- [60] R.R. Annand, R.M. Hurd, N. Hackerman, Adsorption of Monomeric and Polymeric Amino Corrosion Inhibitors on Steel, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 138. <https://doi.org/10.1149/1.2423482>.
- [61] Z. Szklarska-Smialowska, M. Janik-Czachor, The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion, *Corrosion Science*. 11 (1971) 901–914. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(71\)80035-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80035-5).
- [62] E. Rouya, S. Cattarin, M.L. Reed, R.G. Kelly, G. Zangari, Electrochemical Characterization of the Surface Area of Nanoporous Gold Films, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) K97–K102. <https://doi.org/10.1149/2.097204jes>.
- [63] Schweitzer, *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, 2nd ed., Routledge, New York, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315140384>.
- [64] M. Faustin, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), These de doctorat, Antilles-Guyane, 2013. <https://www.theses.fr/2013AGUY0578> (accessed May 13, 2023).

- [65] N. Hackerman, A.C. Makrides, Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 523–527. <https://doi.org/10.1021/ie50531a038>.
- [66] B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S.Y. Arman, Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media, *Corrosion Science*. 75 (2013) 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.010>.
- [67] R. Chami, F. Bensajjay, S. Alehyen, M. El Achouri, A. Bellaouchou, A. Guenbour, Inhibitive effect of ester-quats surfactants in the series of (alcanoyloxy)propyl n-alkyl dimethyl ammonium bromide on the corrosion of iron in acid medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 480 (2015) 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.044>.
- [68] K.F. Khaled, Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics*. 112 (2008) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.052>.
- [69] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 605–615. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00205-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00205-8).
- [70] D. Asefi, M. Arami, N.M. Mahmoodi, Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium, *Corrosion Science*. 52 (2010) 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.039>.
- [71] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H₂SO₄: Synergistic effect of iodide ions, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1777–1786. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.026>.
- [72] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1167–1178. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.017>.
- [73] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*. 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [74] A.M. Abdel-Gaber, Effect of Immersion Time and Temperature on the Inhibition of the Acid Corrosion of Zinc by Fenugreek Seeds Extract, *International Journal of Applied Chemistry*. 3 (2007) 231.

- [75] K. Babić-Samardžija, K.F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamato(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO₄ acid, *Applied Surface Science*. 240 (2005) 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.015>.
- [76] B. Ramesh Babu, K. Thangavel, The effect of isomers of some organic compounds as inhibitors for the corrosion of carbon steel in sulfuric acid, *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 52 (2005) 219–225. <https://doi.org/10.1108/00035590510603256>.
- [77] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Materials Chemistry and Physics*. 87 (2004) 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.040>.
- [78] G. Quartarone, L. Ronchin, A. Vavasori, C. Tortato, L. Bonaldo, Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0M hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*. 64 (2012) 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.008>.
- [79] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [80] I.A. Arkhipushkin, M.O. Agafonkina, L.P. Kazansky, Y.I. Kuznetsov, K.S. Shikhaliev, Characterization of adsorption of 5-carboxy-3-amino-1,2,4-triazole towards copper corrosion prevention in neutral media, *Electrochimica Acta*. 308 (2019) 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.014>.
- [81] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, S. Kertit, Substituted uracils as corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl solution, *Corrosion Science*. 45 (2003) 1619–1630. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00255-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00255-X).
- [82] A.S. Fouda, H.A.A. Wahed, Corrosion inhibition of copper in HNO₃ solution using thiophene and its derivatives, *Arabian Journal of Chemistry*. 9 (2016) S91–S99. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.02.014>.
- [83] H. Huang, X. Guo, The relationship between the inhibition performances of three benzo derivatives and their structures on the corrosion of copper in 3.5 wt.% NaCl solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 598 (2020) 124809. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124809>.
- [84] Appa Rao, B.V., Chaitanya Kumar, K. *ISRN Corrosion* (2012) 1, (n.d.).
- [85] B.V. Appa Rao, K. Chaitanya Kumar. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, Available online 9 August 2013, (n.d.).

- [86] A. Laachach, thèse d'Etat, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra, (2001), n.d.
- [87] K. Es-salah, F. Said, M. Benmessaoud, N. Hajjaji, M. Aouial, H. Takenouti, A. Srhiri. *Physical and Chemical News* 23 (2005) 108, (n.d.).
- [88] N.K. Allam, E.A. Ashour, H.S. Hegazy, B.E. El-Anadouli, B.G. Ateya, Effects of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide-polluted salt water, *Corrosion Science*. 47 (2005) 2280–2292. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.014>.
- [89] Nageh K. Allam, Hussein S. Hegazy and Elsayed A. Ashou2. *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 549, (n.d.).
- [90] Allam, N.K., Ashour, E.A., Hegazy, H.S., El-Anadouli, B.E., Ateya, B.G. *Corrosion Science* 47 (9) (2005) 2280, (n.d.).
- [91] T. Chieb, K. Belmokre, M. Benmessaoud, S.E.H. Drissi, N. Hajjaji, A. Srhiri, The Inhibitive Effect of 3-Methyl 4-Amino 1,2,4 Triazole on the Corrosion of Copper-Nickel 70 - 30 in NaCl 3% Solution, *Materials Sciences and Applications*. 02 (2011) 1260. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.29170>.
- [92] K. Es-salah, F. Said, M. Benmessaoud, N. Hajjaji, M. Aouial, H. Takenouti, A. Srhiri, CORROSION OF COPPER-NICKEL (Cu - 30Ni) ALLOY IN 3% NaCl SOLUTION, IN PRESENCE OF AMMONIAC TO pH 9, 25: THE INHIBITION EFFECT OF THE BITRIAZOLE (BITA), (2005).
- [93] M. Benmessaoud, A.A. Maofari, Y.N. Otaifah, N. Labjar, M.S. Idrissi, D. Bartout, S.E. Hajjaji, Corrosion inhibition of Cu-30Ni in neutral chloride media polluted by sulphide ions in presence of 2-Mercaptobenzimidazole, (2017) 11.
- [94] A.Laachach, A. Srhiri, C. Fiaud & A. Benbachir. *British Corrosion Journal*. 36 (2) (2001), (n.d.).
- [95] K. Es-Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu□30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 2771–2778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.038>.
- [96] M. Errili, A. Al Maofari, K. Tassaoui, M. Damej, Z. Lakbaibi, A. Et-Tahir, S. El Hajjaji, M. Benmessaoud, Electrochemical and theoretical (DFT, MC, MD) evaluation of a new compound based on mercaptobenzimidazole against corrosion of Cu-30Ni in a 3% NaCl solution, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 11 (2023) 458–476. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-5>.

- [97] Hamida Essom. *Journal of Materials and Environmental Science*. 6 (7) (2015) 1850, (n.d.).
- [98] Badawy, W.A., Ismail, K.M., Fathi, A.M. *Journal of Applied Electrochemistry*. 35 (2005) 879, (n.d.).
- [99] W.A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi, Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 4182–4189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.037>.
- [100] M. Benmessaoud, K. Es-salah, N. Hajjaji, H. Takenouti, A. Srhiri, M. Ebentouhami, Inhibiting effect of 2-mercaptobenzimidazole on the corrosion of Cu–30Ni alloy in aerated 3% NaCl in presence of ammonia, *Corrosion Science*. 49 (2007) 3880–3888. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.017>.
- [101] B. Ghatak, S.B. Ali, N. Debabhuti, P. Sharma, A. Ghosh, B. Tudu, R. Bandyopadhyay, N. Bhattacharya, Discrimination of Tomatoes Based on Lycopene Using Cyclic Voltammetry, *Sens Lett*. 15 (2017) 827–836. <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3884>.
- [102] C. Gabrielli, M. Keddam, Progres recents dans la mesure des impedances electrochimiques en regime sinusoidal, *Electrochimica Acta*. 19 (1974) 355–362. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(74\)87009-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)87009-X).
- [103] H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 6359–6366. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.046>.
- [104] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3588–3600. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.019>.
- [105] M.H.B. Hussin, Extraction, modification and characterization of lignin from oil palm fronds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution, (n.d.).
- [106] M. Stern, A.L. Geaby, Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56. <https://doi.org/10.1149/1.2428496>.
- [107] L. Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, 2008.
- [108] N. M'Hiri, Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « Maltaise demi sanguine » et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone, phdthesis,

- Université de Lorraine, 2015. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754609> (accessed June 2, 2023).
- [109] H. MARMI, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra, 2017. <http://thesis.univ-biskra.dz/2993/> (accessed June 2, 2023).
- [110] W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, Development of a Structure-Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1751–1756. <https://doi.org/10.1149/1.1391837>.
- [111] M.A. Vorotyntsev, L.I. Daikhin, M.D. Levi, Modelling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 364 (1994) 37–49. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02957-J](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02957-J).
- [112] A.W. Slight, Electrochromism: Fundamentals and application, *Materials Research Bulletin*. 31 (1996) 247. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)80013-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)80013-4).
- [113] J.M. Loayza, Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, (n.d.). https://www.academia.edu/15060550/Allen_J_Bard_Larry_R_Faulkner (accessed June 2, 2023).
- [114] I. Pivac, F. Barbir, Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review, *Journal of Power Sources*. 326 (2016) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.119>.
- [115] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*. 113 (2009) 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.060>.
- [116] M. Ouknin, L. Majidi, A. Bouyanzer, A. Boumezzourh, E. Chibane, J. Costa, B. Hammouti, Inhibition of tinplate corrosion in 0.5 M H₂C₂O₄ medium by Mentha pulegium essential oil, 9 (2020) 152–170. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-9>.
- [117] A.S. Nguyen, Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale: application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, (n.d.).
- [118] E.T. McAdams, A. Lacknermeier, J.A. McLaughlin, D. Macken, J. Jossinet, The linear and non-linear electrical properties of the electrode-electrolyte interface, *Biosensors and Bioelectronics*. 10 (1995) 67–74. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(95\)96795-Z](https://doi.org/10.1016/0956-5663(95)96795-Z).

- [119] G.W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*. 26 (1986) 681–703. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90033-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90033-8).
- [120] R. De Levie, L. Pospíšil, On the coupling of interfacial and diffusional impedances, and on the equivalent circuit of an electrochemical cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 22 (1969) 277–290. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(69\)80001-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(69)80001-X).
- [121] M. Quintin, Synthèse et caractérisation de nanomatériaux et de nanocomposites, étude de leurs propriétés électrochimique vis à vis de l'insertion du lithium, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. <https://theses.hal.science/tel-00136201> (accessed June 2, 2023).
- [122] D. Mounir, Corrosion des installations pétrolières : Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides., (n.d.).
- [123] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, B. Tribollet, Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 753–761. <https://doi.org/10.1149/1.2119798>.
- [124] EN ISO 8044:2015 - Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions (ISO 8044:2015), iTeh Standards. (n.d.). <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/7ee63ca2-e0b3-4c69-aadc-2982c7c7f2a7/en-iso-8044-2015> (accessed June 2, 2023).
- [125] R.D. Armstrong, R.E. Firman, H.R. Thirsk, The a.c. impedance of complex electrochemical reactions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 244–263. <https://doi.org/10.1039/DC9735600244>.
- [126] K. Hladky, L.M. Callow, J.L. Dawson, Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction, *British Corrosion Journal*. 15 (1980) 20–25. <https://doi.org/10.1179/000705980798318627>.
- [127] R.D. Armstrong, M.F. Bell, A.A. Metcalfe, A method for automatic impedance measurement and analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 77 (1977) 287–298. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80275-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80275-1).
- [128] R.L. de S. Moreira, Etude électrochimique des mécanismes de la biocorrosion à l'interface de l'acier au carbone en présence de bactéries ferri-réductrices et hydrogénotrophes dans le contexte de stockage des déchets nucléaires., phdthesis,

- Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2013. <https://theses.hal.science/tel-01379448> (accessed June 2, 2023).
- [129] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, These de doctorat, Lyon, INSA, 2005. <https://www.theses.fr/2005ISAL0060> (accessed May 13, 2023).
- [130] A. Even, Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour pièces aéronautiques, phdthesis, Université de Bretagne Sud, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02919122> (accessed June 2, 2023).
- [131] J. Vosta, J. Eliášek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, Corrosion Science. 11 (1971) 223–229. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(71\)80137-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80137-3).
- [132] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors, Electrochimica Acta. 51 (2006) 3957–3968. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.010>.
- [133] P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, Electrochemical, SEM/EDS and quantum chemical study of phthalocyanines as corrosion inhibitors for mild steel in 1mol/l HCl, Applied Surface Science. 252 (2005) 1596–1607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.121>.
- [134] J.M. Costa, J.M. Lluch, The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors, Corrosion Science. 24 (1984) 929–933. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90113-6).
- [135] Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuan, Y. Lu-An, Quantum chemical study of the inhibition properties of pyridine and its derivatives at an aluminum surface, Corrosion Science. 42 (2000) 645–653. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00091-8).
- [136] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, The Journal of Chemical Physics. 20 (1952) 722–725. <https://doi.org/10.1063/1.1700523>.
- [137] N. Hackerman, E.S. Snavely, J.S. Payne, Effects of Anions on Corrosion Inhibition by Organic Compounds, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 677. <https://doi.org/10.1149/1.2424089>.
- [138] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency, CORROSION. 57 (2001) 3–8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>.

- [139] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [140] J.H. Henríquez-Román, L. Padilla-Campos, M.A. Páez, J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M. Rangel, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón, The influence of aniline and its derivatives on the corrosion behaviour of copper in acid solution: a theoretical approach, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 757 (2005) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.05.018>.
- [141] C. Öğretir, B. Mihçi, G. Bereket, Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 488 (1999) 223–231. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00033-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00033-0).
- [142] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corrosion Science.* 78 (2014) 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.009>.
- [143] A. Lesar, I. Milošev, Density functional study of the corrosion inhibition properties of 1,2,4-triazole and its amino derivatives, *Chemical Physics Letters.* 483 (2009) 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.10.082>.
- [144] R.G. Parr, L.V. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity Index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- [145] Weitao. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5708–5711. <https://doi.org/10.1021/ja00279a008>.
- [146] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *The Journal of Chemical Physics.* 113 (2000) 7756–7764. <https://doi.org/10.1063/1.1316015>.
- [147] J. Andzelm, R.D. King-Smith, G. Fitzgerald, Geometry optimization of solids using delocalized internal coordinates, *Chemical Physics Letters.* 335 (2001) 321–326. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00030-6).
- [148] R. Peverati, D.G. Truhlar, Performance of the M11 and M11-L density functionals for calculations of electronic excitation energies by adiabatic time-dependent density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11363. <https://doi.org/10.1039/c2cp41295k>.

- [149] B. Delley, Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 13632–13639. <https://doi.org/10.1021/jp0653611>.
- [150] A. Alija, D. Gashi, R. Plakaj, A. Omaj, V. Thaçi, A. Reka, S. Avdiaj, A. Berisha, A theoretical and experimental study of the adsorptive removal of hexavalent chromium ions using graphene oxide as an adsorbent, *Open Chemistry.* 18 (2020) 936–942. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0148>.
- [151] A. Klamt, The COSMO and COSMO-RS solvation models, *WIREs Comput Mol Sci.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/wcms.1338>.
- [152] A. Berisha, Interactions between the Aryldiazonium Cations and Graphene Oxide: A DFT Study, *Journal of Chemistry.* 2019 (2019) 1–5. <https://doi.org/10.1155/2019/5126071>.
- [153] A. Berisha, Experimental, Monte Carlo and Molecular Dynamic Study on Corrosion Inhibition of Mild Steel by Pyridine Derivatives in Aqueous Perchloric Acid, *Electrochem.* 1 (2020) 188–199. <https://doi.org/10.3390/electrochem1020013>.
- [154] R. Hsissou, O. Dagdag, S. Abbout, F. Benhiba, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Berisha, N. Hajjaji, A. Elharfi, Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods, *Journal of Molecular Liquids.* 284 (2019) 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.180>.
- [155] O. Dagdag, R. Hsissou, A. El Harfi, A. Berisha, Z. Safi, C. Verma, E.E. Ebenso, M. Ebn Touhami, M. El Gouri, Fabrication of polymer based epoxy resin as effective anti-corrosive coating for steel: Computational modeling reinforced experimental studies, *Surfaces and Interfaces.* 18 (2020) 100454. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100454>.
- [156] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R.L.C. Akkermans, S.H. Robertson, N.A. Spenley, S. Miller, S.M. Todd, COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases, *J Mol Model.* 22 (2016) 47. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2909-0>.
- [157] M. El Faydy, F. Benhiba, A. Berisha, Y. Kerroum, C. Jama, B. Lakhrissi, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, An experimental-coupled empirical investigation on the corrosion inhibitory action of 7-alkyl-8-Hydroxyquinolines on C35E steel in HCl electrolyte, *Journal of Molecular Liquids.* 317 (2020) 113973. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113973>.

- [158] O. Dagdag, R. Hsissou, A. El Harfi, Z. Safi, A. Berisha, C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, N. Wazzan, S. Jodeh, M. El Gouri, Epoxy resins and their zinc composites as novel anti-corrosive materials for copper in 3% sodium chloride solution: Experimental and computational studies, *Journal of Molecular Liquids*. 315 (2020) 113757. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113757>.
- [159] S.J.H.M. Jessima, A. Berisha, S.S. Srikanthan, S. S., Preparation, characterization, and evaluation of corrosion inhibition efficiency of sodium lauryl sulfate modified chitosan for mild steel in the acid pickling process, *Journal of Molecular Liquids*. 320 (2020) 114382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114382>.
- [160] S. El Arrouji, K. Karrouchi, A. Berisha, K. Ismaily Alaoui, I. Warad, Z. Rais, S. Radi, M. Taleb, M. Ansar, A. Zarrouk, New pyrazole derivatives as effective corrosion inhibitors on steel-electrolyte interface in 1 M HCl: Electrochemical, surface morphological (SEM) and computational analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 604 (2020) 125325. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125325>.
- [161] S. Abbout, M. Zouarhi, D. Chebabe, M. Damej, A. Berisha, N. Hajjaji, Galactomannan as a new bio-sourced corrosion inhibitor for iron in acidic media, *Heliyon*. 6 (2020) e03574. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03574>.
- [162] K. Rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce., (n.d.).
- [163] Z. Ait Chikh, thèse Nationale, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra, (2000), n.d.
- [164] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M.M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation, *J Appl Electrochem*. 18 (1988) 384–393. <https://doi.org/10.1007/BF01093752>.
- [165] A. Moreau, Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorurees acides—I. Systeme Cu□Cu Cl–2, *Electrochimica Acta*. 26 (1981) 497–504. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)87029-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)87029-6).
- [166] A. Molhi, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, V. Thaçi, A. Belafhaili, M. Benmessaoud, N. Labjar, S.E. Hajjaji, Contribution to the corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by a new epoxy resin PGEPPP, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 10 (2021). <http://ijcsi.pro/papers/contribution-to-the->

- corrosion-inhibition-of-c38-steel-in-1-m-hydrochloric-acid-medium-by-a-new-epoxy-resin-pgeppp/ (accessed March 19, 2021).
- [167] G.S. von Putlitz, A.E. Vázquez, F.J.R. Gómez, G.E. Negrón-Silva, I.A. Figueroa, R. Orozco-Cruz, A. Miralrio, M. Castro, Corrosion inhibition of 1-benzyl-4-((benzyloxy)methyl)-1H-1,2,3-triazole (BBT) for C844 bronze in saline medium and theoretical study, *Journal of Molecular Structure*. 1267 (2022) 133590. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133590>.
- [168] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhiri, G. Mankowski, Quantitative characterization of protective films grown on copper in the presence of different triazole derivative inhibitors, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 4339–4346. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00486-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00486-3).
- [169] W. Qafsaoui, A.E. Taouil, M.W. Kendig, H. Cachet, S. Joiret, H. Perrot, H. Takenouti, Coupling of electrochemical, electrogravimetric and surface analysis techniques to study dithiocarbamate/bronze interactions in chloride media, *Corrosion Science*. 130 (2018) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.034>.
- [170] K. Tassaoui, Contribution to the corrosion inhibition of Cu–30Ni copper–nickel alloy by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) in 3% NaCl solution. Experimental and theoretical study (DFT, MC and MD), *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11 (2022). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-12>.
- [171] M. Damej, D. Chebabe, S. Abbout, H. Erramli, A. Oubair, N. Hajjaji, Corrosion inhibition of brass 60Cu–40Zn in 3% NaCl solution by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol, *Heliyon*. 6 (2020) e04026. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04026>.
- [172] D. Paul Schweinsberg, G.A. George, A.K. Nanayakkara, D.A. Steinert, The protective action of epoxy resins and curing agents—inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel, *Corrosion Science*. 28 (1988) 33–42. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90004-2).
- [173] L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Adsorption and corrosion inhibition properties of N-{n-[1-R-5-(quinoxalin-6-yl)-4,5-dihydropyrazol-3-yl]phenyl}methanesulfonamides on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 6 (2016) 86782–86797. <https://doi.org/10.1039/C6RA11373G>.
- [174] M. Damej, D. Chebabe, M. Benmessaoud, A. Dermaj, H. Erramli, N. Hajjaji, A. Srhiri, Corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione, *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 50 (2015) 103–107. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000207>.

- [175] H. Lgaz, S. Masroor, M. Chafiq, M. Damej, A. Brahmia, R. Salghi, M. Benmessaoud, I.H. Ali, M.M. Alghamdi, A. Chaouiki, I.-M. Chung, Evaluation of 2-Mercaptobenzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid, *Metals*. 10 (2020) 357. <https://doi.org/10.3390/met10030357>.
- [176] M. Damej, Electrochemical and theoretical evaluation of thiocarbohydrazide as a brass (60/40) corrosion inhibitor in 3% NaCl solution and effect of temperature on this process, (2022).
- [177] S.U. Ofoegbu, T.L.P. Galvão, J.R.B. Gomes, J. Tedim, H.I.S. Nogueira, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Corrosion inhibition of copper in aqueous chloride solution by 1H-1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole and their combinations: electrochemical, Raman and theoretical studies, *Phys Chem Chem Phys*. 19 (2017) 6113–6129. <https://doi.org/10.1039/c7cp00241f>.
- [178] G. Rajkumar, M.G. Sethuraman, Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode, *Thin Solid Films*. 562 (2014) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.074>.
- [179] D.S. Chauhan, A. Madhan Kumar, M.A. Quraishi, Hexamethylenediamine functionalized glucose as a new and environmentally benign corrosion inhibitor for copper, *Chemical Engineering Research and Design*. 150 (2019) 99–115. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.07.020>.
- [180] H. Bouayadi, M. Damej, A. Molhi, Z. Lakbaibi, M. Benmessaoud, M. Cherkaoui, Electrochemical and theoretical evaluation of thiocarbohydrazide as a brass (60/40) corrosion inhibitor in 3% NaCl solution and effect of temperature on this process, (2022).
- [181] D. Zhang, J. Lu, C. Shi, K. Zhang, J. Li, L. Gao, Anti-corrosion performance of covalent layer-by-layer assembled films via click chemistry reaction on the copper surface, *Corrosion Science*. 178 (2021) 109063. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109063>.
- [182] T. Murakawa, N. Hackerman, The double layer capacity at the interface between iron and acid solutions with and without organic materials, *Corrosion Science*. 4 (1964) 387–396. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(64\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(64)90040-X).
- [183] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1M HCl solution, *Arabian Journal of Chemistry*. 12 (2019) 3345–3356. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.09.005>.

- [184] M. Abdallah, E.A.M. Gad, M. Sobhi, J.H. Al-Fahemi, M.M. Alfakeer, Performance of tramadol drug as a safe inhibitor for aluminum corrosion in 1.0 M HCl solution and understanding mechanism of inhibition using DFT, *Egyptian Journal of Petroleum*. 28 (2019) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.02.003>.
- [185] B. Jiang, S.L. Jiang, X. Liu, A.L. Ma, Y.G. Zheng, Corrosion Inhibition Performance of Triazole Derivatives on Copper-Nickel Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution, *J. of Materi Eng and Perform.* 24 (2015) 4797–4808. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1759-8>.
- [186] S. Ko, A.R. Prasad, J. Pk, A. Joseph, Development of self-assembled monolayer of stearic acid grafted chitosan on mild steel and inhibition of corrosion in hydrochloric acid, *Chemical Data Collections*. 28 (2020) 100402. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100402>.
- [187] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, C. Carrière, A. Seyeux, P. Marcus, A. Singh, Electrochemical, ToF-SIMS and computational studies of 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a novel corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl, *Journal of Molecular Liquids*. 289 (2019) 111113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111113>.
- [188] S. Echihi, N. Benzbiria, M.E. Belghiti, M. El Fal, M. Boudalia, E.M. Essassi, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui, M. Azzi, Corrosion inhibition of copper by pyrazole pyrimidine derivative in synthetic seawater: Experimental and theoretical studies, *Materials Today: Proceedings*. 37 (2021) 3958–3966. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.264>.
- [189] M.E. Belghiti, Y.E. Ouadi, S. Echihi, A. Elmelouky, H. Outada, Y. Karzazi, M. Bakasse, C. Jama, F. Bentiss, A. Dafali, Anticorrosive properties of two 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazole derivatives on copper in hydrochloric acid environment: Ac impedance, thermodynamic and computational investigations, *Surfaces and Interfaces*. 21 (2020) 100692. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100692>.
- [190] N. Benzbiria, S. Echihi, M.E. Belghiti, A. Thome, A. Elmakssoudi, A. Zarrouk, M. Zertoubi, M. Azzi, Novel synthesized benzodiazepine as efficient corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution, *Materials Today: Proceedings*. 37 (2021) 3932–3939. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.030>.
- [191] N.B. Iroha, L.A. Nnanna, Electrochemical and Adsorption Study of the anticorrosion behavior of Cefepime on Pipeline steel surface in acidic Solution, (2019) 11.

- [192] C.U. Dueke-Eze, N.A. Madueke, N.B. Iroha, N.J. Maduelosi, L.A. Nnanna, V.C. Anadebe, A.A. Chokor, Adsorption and inhibition study of N-(5-methoxy-2-hydroxybenzylidene) isonicotinohydrazide Schiff base on copper corrosion in 3.5% NaCl, *Egyptian Journal of Petroleum*. 31 (2022) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2022.05.001>.
- [193] M. Chafiq, A. Chaouiki, M. Damej, H. Lgaz, R. Salghi, I.H. Ali, M. Benmessaoud, S. Masroor, I.-M. Chung, Bolaamphiphile-class surfactants as corrosion inhibitor model compounds against acid corrosion of mild steel, *Journal of Molecular Liquids*. 309 (2020) 113070. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113070>.
- [194] R. Aslam, G. Serdaroglu, S. Zehra, D. Kumar Verma, J. Aslam, L. Guo, C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress, *Journal of Molecular Liquids*. 348 (2022) 118373. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118373>.
- [195] M.E. Belghiti, S. Bouazama, S. Echihi, A. Mahsoun, A. Elmelouky, A. Dafali, K.M. Emran, B. Hammouti, M. Tabyaoui, Understanding the adsorption of newly Benzylidene-aniline derivatives as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution: Experimental, DFT and molecular dynamic simulation studies, *Arabian Journal of Chemistry*. 13 (2020) 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.12.003>.
- [196] B.A. Al Jahdaly, Y.R. Maghraby, A.H. Ibrahim, K.R. Shouier, A.M. Alturki, R.M. El-Shabasy, Role of green chemistry in sustainable corrosion inhibition: a review on recent developments, *Materials Today Sustainability*. 20 (2022) 100242. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100242>.
- [197] A. Abdel Nazeer, N.K. Allam, G.I. Youssef, E.A. Ashour, Effect of Glycine on the Electrochemical and Stress Corrosion Cracking Behavior of Cu10Ni Alloy in Sulfide Polluted Salt Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8796–8802. <https://doi.org/10.1021/ie200763b>.
- [198] A.-K. Younes, I. Ghayad, E.B. Ömer, F. Kandemirli, Corrosion Inhibition of Copper in Sea Water Using Derivatives of Tetrazoles and Thiosemicarbazide, *ICMS*. 8 (2018) 60–66. <https://doi.org/10.2174/2352094908666180830123952>.
- [199] S.S. El-Egamy, Corrosion and corrosion inhibition of Cu–20%Fe alloy in sodium chloride solution, *Corrosion Science*. 50 (2008) 928–937. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.018>.

- [200] E.H. Aglzim, Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge: Evaluation de l'influence de l'humidité, (n.d.) 171.
- [201] B. Ould Abdelwedoud, M. Damej, K. Tassaoui, A. Berisha, H. Tachallait, K. Bougrin, V. Mehmeti, M. Benmessaoud, Inhibition effect of N-propargyl saccharin as corrosion inhibitor of C38 steel in 1 M HCl, experimental and theoretical study, *Journal of Molecular Liquids*. 354 (2022) 118784. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118784>.
- [202] K. Babić-Samardžija, N. Hackerman, Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media, *J Solid State Electrochem*. 9 (2005) 483–497. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0584-z>.
- [203] K. Dob, E. Zouaoui, D. Zouied, Corrosion inhibition of curcuma and saffron on A106 Gr B carbon steel in 3% NaCl medium, *ACMM*. 65 (2018) 225–233. <https://doi.org/10.1108/ACMM-06-2017-1805>.
- [204] S. Abbout, R. Hsissou, H. Erramli, D. Chebabe, R. Salim, S. Kaya, N. Hajjaji, Gravimetric, electrochemical and theoretical study, and surface analysis of novel epoxy resin as corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ solution, *Journal of Molecular Structure*. 1245 (2021) 131014. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131014>.
- [205] A. Chraka, I. Raissouni, N.B. Seddik, S. Khayar, A.I. Mansour, S. Tazi, F. Chaouket, D. Bouchta, Identification of Potential Green Inhibitors Extracted from *Thymbra capitata* (L.) Cav. for the Corrosion of Brass in 3% NaCl Solution: Experimental, SEM–EDX Analysis, DFT Computation and Monte Carlo Simulation Studies, *J Bio Tribo Corros*. 6 (2020) 80. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00377-4>.
- [206] A. Belakhdar, Corrosion Inhibition Performance of *Rosmarinus officinalis* Methanolic Ex- tract on Carbon Steel XC48 in Acidic Medium (2M HCl), (2020).
- [207] I.B. Obot, S. Kaya, C. Kaya, B. Tüzün, Theoretical evaluation of triazine derivatives as steel corrosion inhibitors: DFT and Monte Carlo simulation approaches, *Res Chem Intermed*. 42 (2016) 4963–4983. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2339-0>.
- [208] C. Verma, J. Haque, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Melamine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution: Chemical, electrochemical, surface and DFT studies, *Results in Physics*. 9 (2018) 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.018>.
- [209] I. Abdulazeez, M. Khaled, A.A. Al-Saadi, Impact of electron-withdrawing and electron-donating substituents on the corrosion inhibitive properties of benzimidazole

- derivatives: A quantum chemical study, *Journal of Molecular Structure*. 1196 (2019) 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.082>.
- [210] A. Kadhim, A.K. Al-Okbi, D.M. Jamil, A. Qussay, A.A. Al-Amiery, T.S. Gaaz, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.H. Nassir, Experimental and theoretical studies of benzoxazines corrosion inhibitors, *Results in Physics*. 7 (2017) 4013–4019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.10.027>.
- [211] P. Noudem, D. Fouejio, C.D.D. Mveme, S.S. Zekeng, F. Tchangnwa Nya, G.W. Ejuh, Hartree-Fock and DFT studies of the optoelectronic, thermodynamic, structural and nonlinear optical properties of photochromic polymers containing styrylquinoline fragments, *Materials Chemistry and Physics*. 281 (2022) 125883. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125883>.
- [212] M.J.S. Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899–4907. <https://doi.org/10.1021/ja00457a004>.
- [213] G.S. Levy, Quantum Statistics in Physical Chemistry, the Law of Mass Action and Epicalysis, *Open Journal of Physical Chemistry*. 8 (2018) 81–99. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2018.84006>.
- [214] A. Chraka, I. Raissouni, N. Benseddik, S. Khayar, A. Ibn Mansour, H. Belcadi, F. Chaouket, D. Bouchta, Aging time effect of Ammi visnaga (L.) lam essential oil on the chemical composition and corrosion inhibition of brass in 3% NaCl medium. Experimental and theoretical studies, *Materials Today: Proceedings*. 22 (2020) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.086>.
- [215] R. Hasanov, M. Sadıkoğlu, S. Bilgiç, Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 3913–3921. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.025>.
- [216] A. Chraka, I. Raissouni, N. Ben Seddik, S. Khayar, S. el amrani, M. El Hadri, F. Chaouket, D. Bouchta, Croweacin and Ammi visnaga (L.) Lam Essential Oil derivatives as green corrosion inhibitors for brass in 3% NaCl medium: Quantum Mechanics investigation and Molecular Dynamics Simulation Approaches, *Mediterranean Journal of Chemistry*. 10 (2020) 378. <https://doi.org/10.13171/mjc10402004281338ac>.
- [217] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid,

- Journal of Molecular Structure. 1002 (2011) 86–96.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.07.003>.
- [218] S. Kaya, B. Tüzün, C. Kaya, I.B. Obot, Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 58 (2016) 528–535.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.009>.
- [219] M. Ouakki, M. Galai, M. Rbaa, A.S. Abousalem, B. Lakhrici, E.H. Rifi, M. Cherkaoui, Investigation of imidazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acidic environment: experimental and theoretical studies, Ionics. 26 (2020) 5251–5272. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03643-0>.
- [220] N.S. Abdelshafi, M.A. Ibrahim, A.-S. Badran, S.A. Halim, Experimental and theoretical evaluation of a newly synthesized quinoline derivative as corrosion inhibitor for iron in 1.0 M hydrochloric acid solution, Journal of Molecular Structure. 1250 (2022) 131750. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131750>.
- [221] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, K. Emran, M.E. Belghiti, A. Elmelouky, M. Taleb, A. Abdellaoui, B. Hammouti, I.B. Obot, Towards Understanding the Anticorrosive Mechanism of Novel Surfactant Based on Mentha pulegium Oil as Eco-friendly Bio-source of Mild Steel in Acid Medium: a Combined DFT and Molecular Dynamics Investigation, Chem. Res. Chin. Univ. 35 (2019) 85–100.
<https://doi.org/10.1007/s40242-019-8205-7>.
- [222] I.B. Obot, Z.M. Gasem, S.A. Umoren, Understanding the Mechanism of 2-mercaptobenzimidazole Adsorption on Fe (110), Cu (111) and Al (111) Surfaces: DFT and Molecular Dynamics Simulations Approaches, International Journal of Electrochemical Science. 9 (2014) 2367–2378. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)07933-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07933-6).
- [223] J. Saranya, F. Benhiba, N. Anusuya, R. Subbiah, A. Zarrouk, S. Chitra, Experimental and computational approaches on the pyran derivatives for acid corrosion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 603 (2020) 125231.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125231>.
- [224] Z. Sanaei, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 69 (2019) 18–31.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.013>.

- [225] M.E. Belghiti, S. Echihi, A. Dafali, Y. Karzazi, M. Bakasse, H. Elalaoui-Elabdallaoui, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, M. Tabyaoui, Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some hydrazine derivatives in phosphoric acid on mild steel surface, *Applied Surface Science*. 491 (2019) 707–722. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.125>.
- [226] C. Verma, H. Lgaz, D.K. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, M.A. Quraishi, Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: A review, *Journal of Molecular Liquids*. 260 (2018) 99–120. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.045>.
- [227] K.F. Khaled, A. El-Maghraby, Experimental, Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions, *Arabian Journal of Chemistry*. 7 (2014) 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.005>.
- [228] F. El-Hajjaji, M. Messali, A. Aljuhani, M.R. Aouad, B. Hammouti, M.E. Belghiti, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, Pyridazinium-based ionic liquids as novel and green corrosion inhibitors of carbon steel in acid medium: Electrochemical and molecular dynamics simulation studies, *Journal of Molecular Liquids*. 249 (2018) 997–1008. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.111>.
- [229] R. Hsissou, S. Abbout, A. Berisha, M. Berradi, M. Assouag, N. Hajjaji, A. Elharfi, Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution, *Journal of Molecular Structure*. 1182 (2019) 340–351. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.030>.
- [230] A. Berisha, F. Podvorica, V. Mehmeti, F. Sylá, D. Vataj, Theoretical and experimental studies of the corrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 287. <https://doi.org/10.20450/mjcce.2015.576>.
- [231] V.V. Mehmeti, A.R. Berisha, Corrosion Study of Mild Steel in Aqueous Sulfuric Acid Solution Using 4-Methyl-4H-1,2,4-Triazole-3-Thiol and 2-Mercaptopurine—An Experimental and Theoretical Study, *Front. Chem.* 5 (2017) 61. <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00061>.
- [232] M. Rbaa, P. Dohare, A. Berisha, O. Dagdag, L. Lakhrissi, M. Galai, B. Lakhrissi, M.E. Touhami, I. Warad, A. Zarrouk, New Epoxy sugar based glucose derivatives as eco

- friendly corrosion inhibitors for the carbon steel in 1.0 M HCl: Experimental and theoretical investigations, *Journal of Alloys and Compounds*. 833 (2020) 154949. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154949>.
- [233] F. Kandemirli, S. Sagdinc, Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, *Corrosion Science*. 49 (2007) 2118–2130. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.026>.
- [234] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*. 50 (2008) 2172–2181. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.020>.
- [235] A.A. Al-Amiery, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, L.M. Shaker, W.N.R.W. Isahak, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by nonanedioic acid derivative in hydrochloric acid solution, *Sci Rep*. 12 (2022) 4705. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08146-8>.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier en profondeur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, en mettant l'accent sur les dérivés de triazoles tels que 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (**ATT**), 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTSNH**), et 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTS**), dans la protection des alliages cuivre-nickel dans un milieu NaCl 3%. Il convient de noter qu'une comparaison a été réalisée entre les alliages Cu-30Ni et Cu-10Ni pour l'ATT, tandis que les inhibiteurs MTSNH et MTS ont été étudiés sur l'alliage Cu-30Ni. Des expériences électrochimiques ont été menées pour évaluer l'efficacité inhibitrice notamment la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi qu'un microscope électronique à balayage en combinaison avec la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X pour évaluer les caractéristiques de surface et la composition élémentaire des échantillons de cupro-nickel, qu'ils soient traités avec ou sans inhibiteur. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique telle que la méthode DFT et la simulation MC. L'analyse de l'effet de la température sur la cinétique de corrosion a permis de clarifier le mécanisme d'action de l'inhibiteur. L'adsorption de l'ensemble des triazoles examinés dans cette étude suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. Les calculs théoriques présentent une excellente concordance avec les observations expérimentales pour tous les dérivés étudiés.

Mots-clefs (5) : Cuivre-nickel, triazole, inhibition, cinétique, NaCl 3%

Abstract

The primary objective of this thesis is to thoroughly investigate the effectiveness of corrosion inhibitors, with a focus on triazole derivatives such as 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (**ATT**), 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTSNH**), and 3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (**MTS**), in protecting copper-nickel alloys in a 3% NaCl solution. It is worth noting that a comparison was made between Cu-30Ni and Cu-10Ni alloys for ATT, while the inhibitors MTSNH and MTS were studied on Cu-30Ni alloy. Electrochemical experiments were conducted to assess inhibitory efficiency, including potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, as well as scanning electron microscopy in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy to evaluate surface characteristics and elemental composition of the copper-nickel samples, whether treated with or without the inhibitor. Additionally, the experimental results were complemented by a theoretical study such as DFT method and MC simulation. Analyzing the effect of temperature on corrosion kinetics made it possible to understand the inhibitor's mechanism of action. The adsorption of all the triazole derivatives examined in this study follows the Langmuir isotherm model. The theoretical calculations are in excellent agreement with the experimental data for all the derivatives studied.

Keywords (5): Copper-nickel, triazole, inhibition, kinetic, NaCl 3%