

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE PAR QUELQUES MOLECULES A BASE D'AMINE DANS UN MILIEU ACIDE.

Rim LAGGOUN¹, Ahmed HAMD^{1,2}, Mahmoud FERHAT^{1,3}

¹Département des Sciences de la Matière - Université de Laghouat, rimlaggoune@gmail.com

²ah.hamdi@mail.lagh-univ.dz

³m.ferhat@mail.lagh-univ.dz

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité inhibitrice de quatre molécules à base d'amine : EDTA, la thiourée, l'urée, NaSCN, sur la corrosion du cuivre dans le milieu acide chlorhydrique. Nous avons utilisés les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires pour la détermination des grandeurs électrochimiques. La caractérisation de la substance inhibitrice au niveau de l'interface Métal/électrolyte a été réalisée à l'aide des spectres FTIR et la microscopie optique. Différentes concentrations en HCl ont été étudiés pour déterminer la concentration à laquelle la vitesse de corrosion est maximale ; ainsi pour une concentration de 0.5M nous avons une forte corrosion du cuivre caractérisée par la valeur la plus élevée du courant de corrosion ($6.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). L'étude de l'inhibition révèle que le thiocyanate de sodium offre la meilleure efficacité inhibitrice dans ce milieu; la spectroscopie infrarouge affirme que l'EDTA et la thiourée sont adsorbés sur la surface du cuivre.

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

NOMENCLATURE

Symboles :

[inhib] concentration de l'inhibiteur M

E_{corr} potentiel de corrosion mV/ECS

i_{corr} densité de courant de corrosion $\mu\text{A}/\text{ECS}$

IE efficacité de l'inhibition %

n facteur d'homogénéité

Q élément constante de phase CPE $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

R_p résistance de polarisation $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$

E_2 potentiel de deuxième oxydation de Cu mV/ECS

R_s résistance de l'électrolyte $\text{Ohm}.\text{cm}^2$

W impédance de Warburg

CEE circuit électrique équivalent

Lettres grecques :

β_a, β_c pentes des droites de Tafel mV/dec

Indices / Exposants :

EDTA éthylène diamine tétra-acétique

NaSC thiocyanate de sodium

1. INTRODUCTION

Le cuivre est un métal largement utilisé, plus particulièrement dans les industries de électroniques [1] et mécaniques [2] à cause de ses propriétés remarquables [3]. L'acide chlorhydrique est utilisé dans des nombreux secteurs industrielles [4], son agressivité altère les propriétés du cuivre [5].

L'utilisation d'inhibiteurs organiques présente la première ligne de défense contre la corrosion du cuivre en milieu acide [6, 7]. Les mécanismes d'inhibition des molécules organiques de la corrosion des métaux sont souvent associés à la structure moléculaire. Ainsi, il a été démontré que les composés organiques contenant des

hétéroatomes à forte densité électronique tels que l'azote, soufre et l'oxygène) [8] ou ceux contenant des liaisons multiples qui sont considérés comme des centres d'adsorption sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour le cuivre et ses alliages [9-11]

2. METHODE EXPERIMENTALE

Les solutions d'acide chlorhydrique ont été préparées par dilution de HCl concentré 32% dans l'eau distillée. Les inhibiteurs suivants : la thiourée, l'urée, l'éthylène diamine tétra-acétique et le thiocyanate de sodium sont des produits commerciaux, L'électrode de travail a été préparée à partir d'une tige de cuivre de haute pureté utilisé comme conducteur d'électricité dans les transformateurs de haute tension (HT) de la société algérienne de gaz et électricité (SONELGAZ), l'électrode de cuivre est caractérisé par une surface active de 0.5 cm^2 .

Le dispositif électrochimique est un montage classique de trois électrodes reliées à un Potentiostat –Galvanostat de type Tacussel (PGP 201) pour l'étude potentiocinétique, et un PGZ 402 pour le tracé des spectres d'impédances électrochimiques. L'acquisition des données s'effectue via le logiciel Volta Master 4, la modélisation des spectres EIS est réalisée à l'aide du logiciel ZView (V3.2).

Le spectromètre de type FT/IR-4200 (Fourier Transform Infrared Spectrometer), et un microscope optique ont été utilisés pour la caractérisation des produits de corrosion.

2.1 Mesure de la polarisation

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans un intervalle de -400 mV à 100 mV par rapport à l'ECS, après 30 min d'immersion au potentiel à circuit ouvert, la vitesse de balayage est de 30 mV/min . Tous les essais sont réalisés à la température ambiante.

2.2 Mesure des spectres SIE

Les spectres de l'impédance électrochimique (SIE) sont obtenus au potentiel de corrosion après 4 h d'immersion à courant nul, dans une gamme de fréquence de 100 KHz à 10 mHz , avec une perturbation sinusoïdale du potentiel de 10 mV .

3. RESULTATS

3.1 Effet de la concentration du milieu électrolytique :

Les courbes de polarisation de la Figure.1 représentent l'effet de la concentration de HCl :

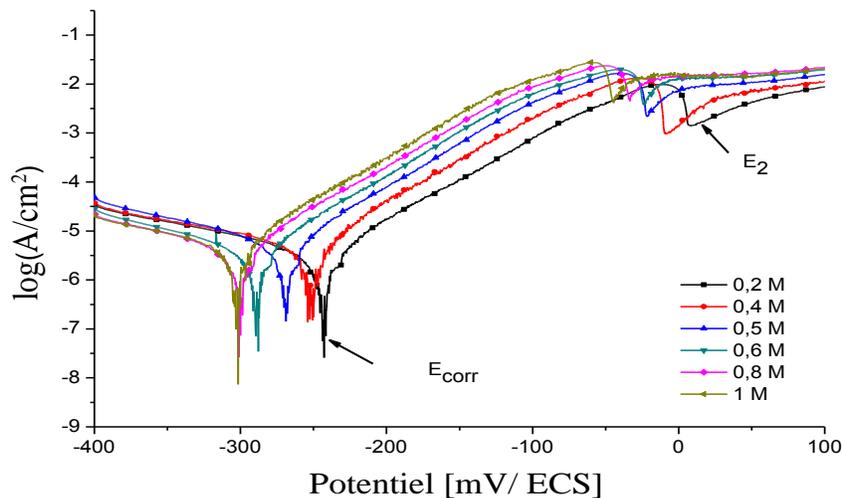


FIGURE 1. Courbes de polarisation du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.

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

TABLEAU 1. Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.

3.2 Etude de l'inhibition:

La Figure.2 représente les courbes potentiodynamiques pour chaque inhibiteur à différentes concentrations. Le tableau.2 résume les grandeurs électrochimiques calculées aux concentrations optimums.

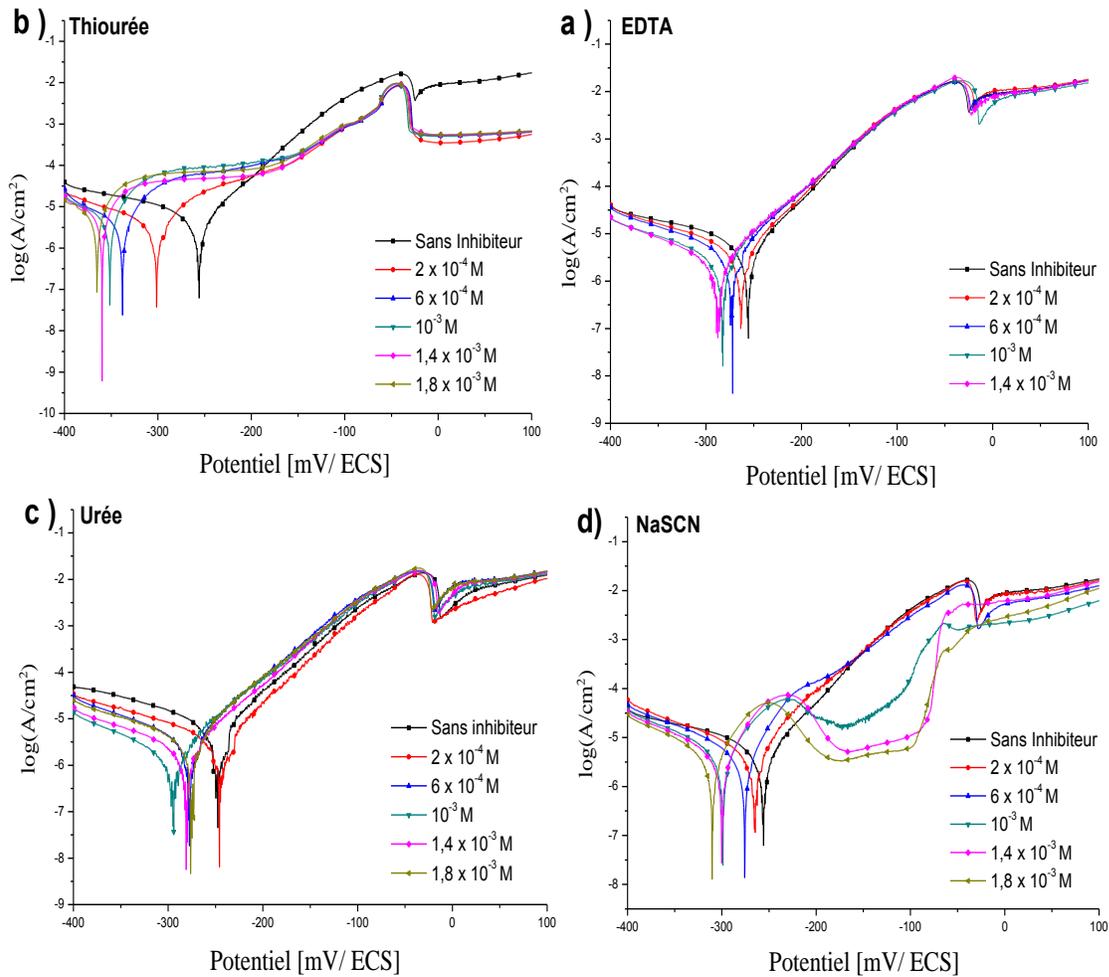


FIGURE 2. Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de : a) L'EDTA, b) La thiourée, c) L'urée, d) NaSCN , à température ambiante.

Inhibiteur	[Inhib] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
EDTA	1.4×10^{-3}	-288.0	2.80	5.97	57.6	-133.6
Thiourée	2×10^{-4}	-302.2	2.86	3.40	48.9	-88.7
Urée	6×10^{-4}	-278.4	3.7	4.51	57.9	-141.4
NaSCN	1.8×10^{-3}	-310.2	1.65	2.93	24.7	-38.5

TABLEAU 2. Les paramètres électrochimiques et efficacités maximales de chaque inhibiteur.

3.3 Caractérisation des produits de corrosion

3.3.1 Microscope optique

Les échantillons sont immergés dans 100 ml d'acide chlorhydrique 0.5 M pendant 19 jours à température ambiante, chaque solution contient l'un des inhibiteurs suivants : l'EDTA, de thiourée, d'urée aux concentrations optimums.

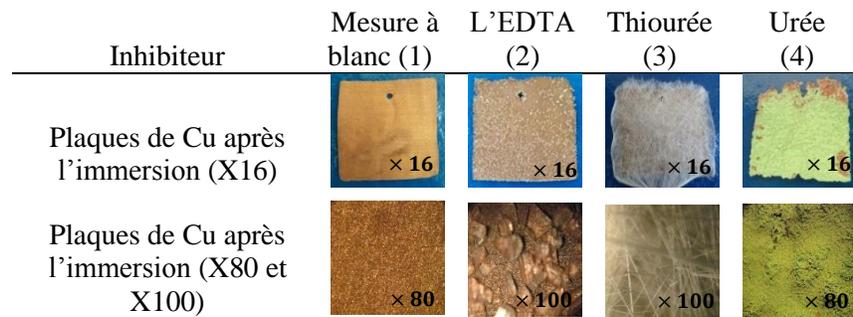


TABLEAU 3. Micrographies à différents grossissements obtenus après 19 jours d'immersion en absence et en présence d'inhibiteur: EDTA, Thiourée, Urée.

3.3.2 Spectres d'IR de la Thiourée et l'EDTA

Une étude comparative par la spectroscopie infrarouge entre deux inhibiteurs : le thiourée, l'EDTA et ses couches formées sur la plaque de cuivre (figure 6. et 7):

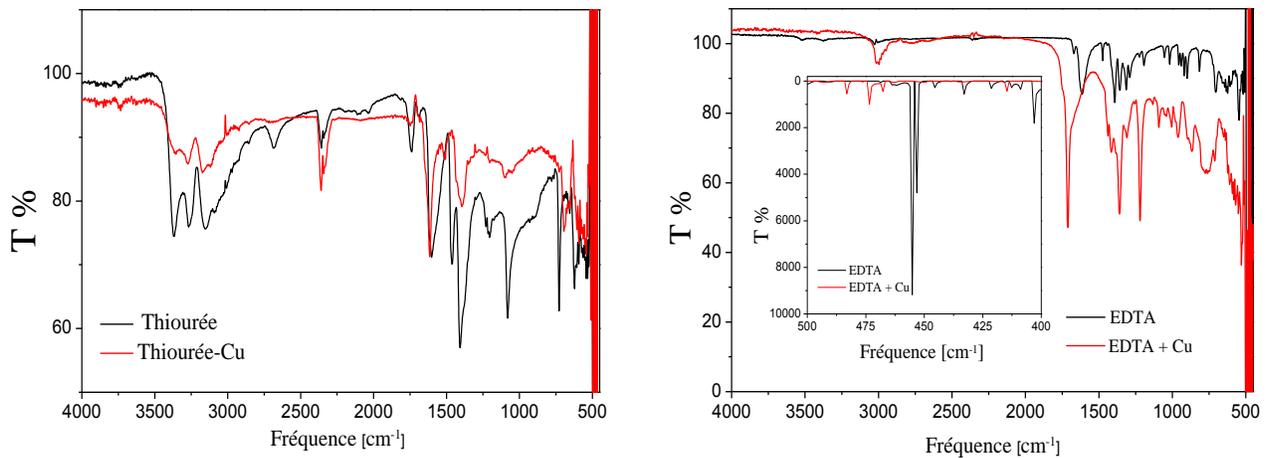


FIGURE 6. Spectre IR de Thiourée et l'EDTA.

3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

3.4.1 diagrammes expérimentaux

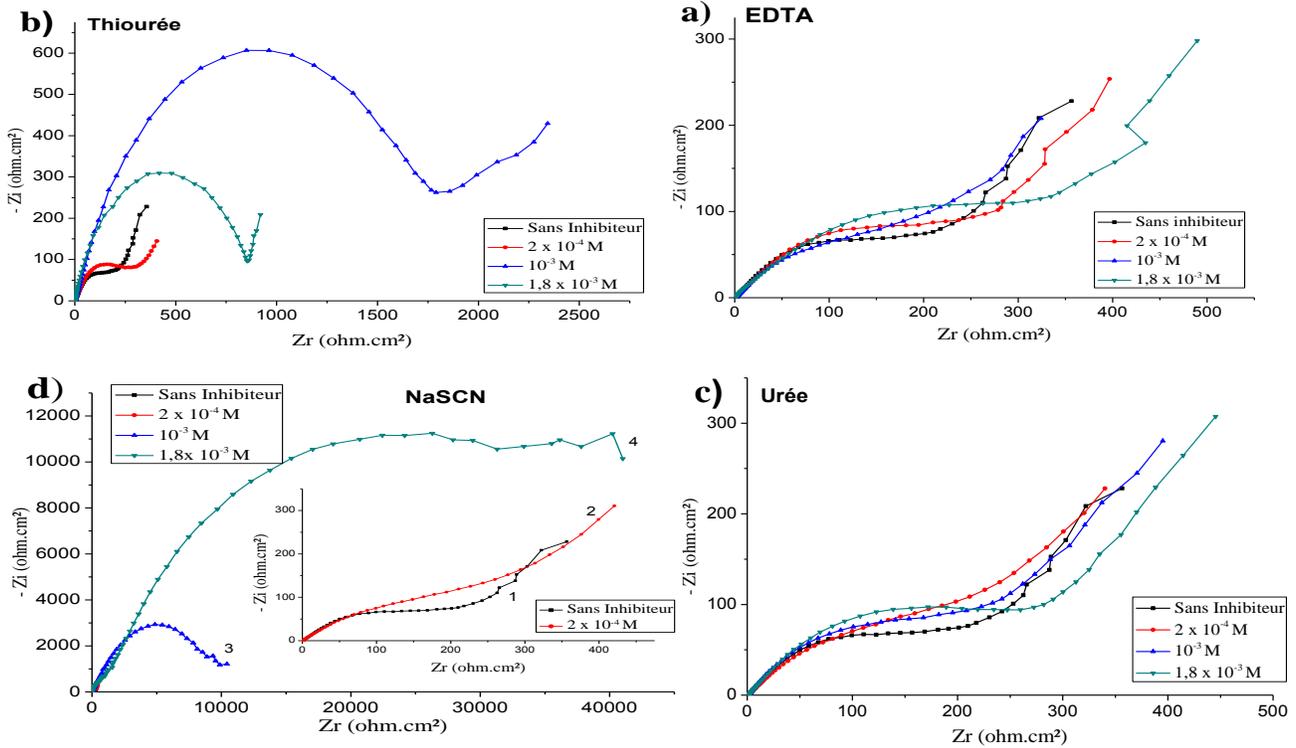


FIGURE 7. Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes concentration de : a) EDTA, b) thiourée, c) urée, d) NaSCN.

3.4.2 Circuit électrique équivalent

L'analyse des diagrammes d'impédances expérimentaux sont modélisés par un circuit électrique équivalent qui traduit le comportement de l'interface cuivre / électrolyte.

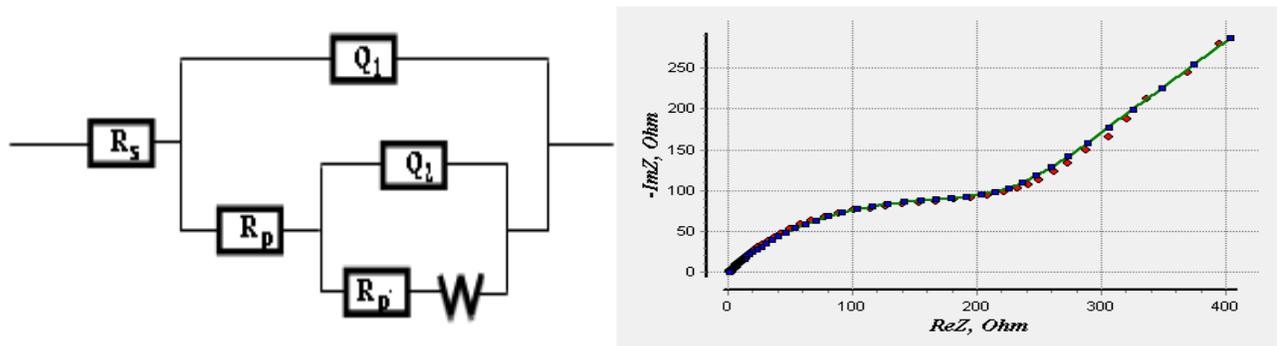


FIGURE 8. Circuit électrique équivalent (CEE) et la courbe expérimentale modélisé du système Cu/électrolyte.

Tous les paramètres cinétiques calculés à partir du circuit électrique équivalent sont regroupés dans le tableau 4.

	[inhbi] (M)	R_s (Ohm. cm^2)	Q_1 (μF / cm^2)	n_1	R_p (Ohm. cm^2)	Q_2 (μF / cm^2)	n_2	$R_{p'}$ (Ohm. cm^2)	W	IE (R_p)%
EDTA	1.8×10^{-3}	1.087	1.071×10^{-3}	0.60	463.78	2.903×10^{-2}	0.96	503.46	85.114	48.39
Thiourée	10^{-3}	5.0	1.184×10^{-4}	0.8	1704.4	6.656×10^{-4}	0.74	183.85	90.387	85.95
Urée	1.8×10^{-3}	1.269	1.244×10^{-3}	0.63	344.46	2.427×10^{-2}	0.90	403.15	97.045	30.50
NaSCN	1.8×10^{-3}	1.552	1.829×10^{-5}	0.60	46441	6.182×10^{-4}	0.72	69564	93.146	99.48

TABLEAU 4. Paramètres électrochimiques obtenus à partir du CEE de la Figure 8

4. CONCLUSIONS

Dans le travail présent les résultats obtenus montrent que:

- 1) L'étude électrochimique du milieu montre que la concentration 0.5 M d'HCl est la concentration la plus agressive pour le cuivre.
- 2) Tous les inhibiteurs testés ont un effet mixte à prédominance cathodique, ils forment des films poreux au niveau de la surface de notre métal; Sauf le NaSCN à 10^{-3} M et 1.8×10^{-3} M forme une barrière très bloquante (inhibiteur passivant).

REFERENCES

- [1] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Journal of Corrosion Science*, 47, 2778–2791, Nov. 2005.
- [2] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pe, W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhiri, and G. Mankowski, Quantitative characterization of protective films grown on copper in the presence of different triazole derivative inhibitors, *Journal of Electrochimica Acta*, 47, 4339–4346, 2002.
- [3] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, Y. Wan, and J. Wu, Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance, *Journal of Corrosion Science*, 80, 366–373, Mar. 2014.
- [4] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, and G. S. Kim, The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Journal of Corrosion Science*, 51, 2349–2354, Oct. 2009.
- [5] M. a. Amin and K. F. Khaled, Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions, *Journal of Corrosion Science*, 52, 1194–1204, Apr. 2010.
- [6] M. M. Antonijević, S. M. Milić, and M. B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Journal of Corrosion Science*, 51, 1228–1237, Jun. 2009.
- [7] S. Deng, X. Li, and X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Journal of Corrosion Science*, 80, 276–289, Mar. 2014.
- [8] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, and S. Kertit, Substituted uracils as corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl solution, *Journal of Corrosion Science*, 45, 1619–1630, Aug. 2003.
- [9] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, and L. M. Mureșan, Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution, *Journal of Corrosion Science*, 63, 275–286, Oct. 2012.
- [10] B. Donnelly, T. C. Downie, R. Grzeskowiak, H. R. Hamburg, and D. Short, The effect of electronic delocalization in organic groups R in substituted thiocarbonyl R-CS-NH₂ and related compounds on inhibition efficiency, *Journal of Corrosion Science*, 18, 109–116, 1978.
- [11] B. Gómez, N. Likhanova, M. A. Dominguez Aguilar, O. Olivares, J. M. Hallen, and J. M. Martínez-Magadán, Theoretical Study of a New Group of Corrosion Inhibitors, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 8950–8957, 2005.