

EFFET INHIBITEUR D'AMINES A LONGUES CHAINES ET DE DERIVES THIAZOLES SUR LA CORROSION DU LAITON AMIRAUTE

M.C. LAFONT*, N. PEBERE*, F. MORAN, P. BLERIOT*****

*** Ecole de Chimie de Toulouse
118 route de Narbonne
31077 TOULOUSE cedex**

☎ 61 17 56 65 - Fax 61 17 56 00

**** Concorde Chimie France
118 avenue du Dr Rosenfeld
93230 ROMAINVILLE**

☎ (1) 49 15 94 50 - Fax (1) 49 15 94 48

***** Concorde Chimie France
43 route de Ruaudin
72230 ARNAGE**

☎ 43 21 60 93 - Fax 43 21 63 72

RESUME

Dans cette étude, des mesures électrochimiques ont été réalisées pour caractériser le comportement du laiton Amirauté dans une solution de chlorure de sodium 0,5 M en l'absence d'inhibiteur et en présence d'un mélange d'amines à longues chaînes et de dérivés thiazolés. Cette formulation est utilisée pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement.

Les courbes courant-tension stationnaires et les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus avec une électrode tournante.

La première partie de cette étude présente les résultats obtenus pour deux concentrations du mélange et deux temps d'immersion préalable au potentiel de corrosion. Les essais électrochimiques montrent que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué lorsque la concentration augmente de 10 à 50 mg/l. Une légère diminution de la protection de la surface du laiton Amirauté est observée avec l'augmentation du temps de maintien au potentiel de corrosion.

La deuxième partie de l'étude compare les effets inhibiteurs de chacun des constituants du mélange, d'une part, pour les valeurs de concentration utilisées lors du traitement des eaux des

circuits de refroidissement (0,1 mg/l de dérivés thiazolés et 1 mg/l d'alkylamines) et, d'autre part, pour des valeurs de concentration comparables (5 mg/l).

Pour la concentration de 0,1 mg/l l'action inhibitrice des dérivés thiazolés n'a pas été clairement mise en évidence. Ainsi, la protection contre la corrosion des circuits de refroidissement en laiton Amiralauté avec le mélange est apportée principalement par les alkylamines. Celles-ci forment un film compact très protecteur à la surface de l'électrode.

Pour des valeurs de concentration plus importantes, l'addition de 0,5 mg/l de dérivés thiazolés à 5 mg/l d'alkylamines améliore la protection du matériau.

Mots clés : Corrosion, inhibition, laiton, méthodes électrochimiques, amines à longues chaînes, dérivés thiazolés, traitement de l'eau.

Inhibition effect of alkylamines and thiazol-derived products on admiralty brass corrosion

SUMMARY

In this study, electrochemical measurements were carried out to characterize the behaviour of Admiralty Brass in a 0.5 M sodium chloride solution in the absence of inhibitor and in presence of a mixture of alkylamines and thiazol-derived products. This formulation is employed for water treatment in cooling circuits.

The steady-state current voltage curves and the impedance diagrams were obtained with a rotating disc electrode in order to control the hydrodynamic conditions.

The first part of this study deals with the results obtained for two concentrations of the mixture and for two immersion times at the corrosion potential. It has been shown that the inhibitive effect is more marked when the concentration increases from 10 to 50 mg/l. A slight decrease of the protection of the brass surface is observed when the immersion time increases.

The second part of this study is a comparison of the inhibitive effects of each compound of the mixture, in one hand, for values of the concentration used in the water treatment (0.1 mg/l of thiazol-derived products and 1 mg/l of alkylamines) and in the other hand, for similar concentration values. For 0.1 mg/l, the inhibitive action of thiazol-derived products has not been evidenced. Thus, the corrosion protection of cooling circuit in Admiralty brass is given essentially by the alkylamines. They form a thick, protective film at the electrode surface.

For higher concentration values, the addition of 0.5 mg/l of thiazol-derived products to 5 mg/l of alkylamines improves the corrosion resistance of brass.

Key-words : Corrosion, inhibition, brass, electrochemical methods, alkylamines, thiazol-derived products, water treatment, cooling circuits.

1 - INTRODUCTION : POSITION DU PROBLEME ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

La dézincification des laiton est un processus de corrosion fréquemment étudié. Deux mécanismes de corrosion sont discutés dans la littérature ; dans un cas, on considère que la corrosion du matériau se produit avec une dissolution globale de l'alliage, c'est à dire que le cuivre et le zinc sont dissous simultanément. Le cuivre est ensuite redéposé à partir des ions métalliques de la

solution. Dans l'autre cas, il se produit une dissolution sélective du zinc qui conduit à la formation d'une surface poreuse constituée de l'élément le plus noble.

En fonction de la composition de l'alliage, du milieu corrosif, du pH, de la température, de la vitesse du fluide, etc., l'un de ces deux mécanismes peut être déterminant. Dans certaines conditions les deux mécanismes peuvent se produire sur le même échantillon.

Pour empêcher la dézincification ou, de façon plus générale, la corrosion des laitons, il est courant d'utiliser des inhibiteurs de corrosion qui agissent sur le cuivre, élément plus noble que le zinc.

De nombreuses études ont été menées sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion du cuivre dans différents milieux. L'action inhibitrice du benzotriazole est bien connue et largement décrite dans la littérature (POLING (1970) ; MANSFELD et SMITH (1973) ; CHADWICK et HASHEMI (1978) ; FOX, LEEWIS et BODEN (1979) ; THIERRY et LEYGRAF (1985) ; YODA, NISHIMARA et ARAMAKI (1986) ; FANG, COLSON et LYNCH (1986)). En revanche, bien que d'un intérêt économique important, peu de travaux publiés existent sur l'inhibition de la corrosion des laitons.

Récemment, O. HOLLANDER et coll. ont développé un nouvel inhibiteur plus efficace pour la corrosion du cuivre dans les eaux des circuits de refroidissements. Ils montrent que cette nouvelle molécule m-BTA (benzotriazole modifié) forme un film qui est 30 à 50 fois plus résistant que le tolyltriazole. Ils ont également montré que cet inhibiteur réduit la vitesse de corrosion du laiton Amiraute.

Les travaux de EICKMANS et coll. ont montré que le benzotriazole (BTA) et le tolyltriazole s'adsorbent sur le cuivre et sur le zinc. Néanmoins, ils ont montré que pour une bonne protection du laiton, il est nécessaire d'utiliser une concentration suffisante de ces composés. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, ils observent une dézincification du laiton. Ils concluent que pour une bonne protection ces inhibiteurs doivent être ajoutés à intervalles réguliers et à des concentrations relativement élevées.

La recherche d'inhibiteurs de corrosion du laiton demeure un problème actuel. Aussi, dans ce travail, une formulation à base d'inhibiteurs de corrosion du cuivre (dérivés thiazolés) associés à un mélange d'alkylamines (amines à longues chaînes) a été testée. Cette formulation est utilisée dans le traitement des circuits de refroidissement.

L'efficacité de ces produits est évaluée à l'aide de méthodes électrochimiques stationnaire (tracé des courbes de polarisation dans les domaines anodique et cathodique) et transitoire (mesure de l'impédance électrochimique au potentiel de corrosion).

Les essais ont été effectués dans une solution neutre aérée de chlorure de sodium 0,5 M en l'absence et en présence du mélange inhibiteur.

Afin de mettre en évidence l'intérêt des amines à longue chaîne par rapport aux dérivés thiazolés généralement utilisés en tant qu'inhibiteur de la corrosion des laitons, nous avons réalisé des essais avec chacun des composants du mélange.

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1. Matériau et milieu

Le laiton retenu dans cette étude est un laiton Amiraute (70% Cu, 29% Zn, 1% Sn et 0,023% As) qui a été fourni par la Société Concorde Chimie France. Le milieu corrosif est constitué par une solution de chlorure de sodium 0,5 M RP normapur de marque Prolabo dans de l'eau permutée. Tous les essais ont été effectués à la température de 20°C. L'électrolyte est maintenu à température constante à l'aide d'un thermostat et d'une cellule électrochimique à double paroi.

Le mélange inhibiteur est constitué d'une solution aqueuse contenant les dérivés thiazolés (1 %) et les amines à longues chaînes (10 %).

Le pH des solutions est de 5,5. Il a été ajusté avec de la soude pour obtenir la valeur de 7. Cette valeur de pH est représentative de celle du pH de l'eau utilisée dans les circuits de refroidissement.

2.2. Mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été menés à l'aide d'une électrode à disque tournant de surface $0,32 \text{ cm}^2$; la vitesse de rotation est fixée à 1000 tr.mn^{-1} .

Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance est un montage classique à trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode en platine, électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.)) reliées à un ensemble Schlumberger Solartron composé :

- d'une interface électrochimique Schlumberger 1286 permettant le contrôle de la polarisation, les balayages automatiques de potentiel et un affichage complet des caractéristiques mesurées.

- d'un analyseur de réponse en fréquence Schlumberger 1250 qui opère un balayage automatique de la fréquence lors des essais d'impédance électrochimique (domaine de fréquences : 63 kHz à quelques millihertz avec 8 points par décade).

L'ensemble est piloté par un ordinateur (HP 9000 série 300).

2.3. Protocole opératoire des essais électrochimiques

L'électrode en laiton Amirauté est polie au papier émeri de grade 80, nettoyée dans l'eau déminéralisée sous ultrasons et séchée. L'électrode est ensuite plongée dans la solution agressive.

Après 2 heures ou 17 heures d'immersion au potentiel de corrosion, on effectue une mesure d'impédance électrochimique (la durée de l'essai est de 1 heure). Cette mesure n'affectant pas le système (les signaux utilisés sont de faible amplitude ($\approx 10 \text{ mV}$)), la courbe de polarisation est ensuite tracée à partir du potentiel de corrosion vers des potentiels de plus en plus cathodiques ou anodiques.

L'état de surface de l'électrode est observé à la fin des essais cathodiques, soit environ après 5 heures ou 20 heures d'immersion ; en effet, après les tracés anodiques, la surface de l'électrode est d'autant plus dégradée que la surtension est importante. Compte-tenu du fait que le relevé des courbes de polarisation anodique n'a pas été rigoureusement effectué dans la même gamme de potentiel, l'observation de la surface ne peut être représentative d'un effet protecteur ou non de l'inhibiteur.

Les courbes et diagrammes présentés sont le reflet d'au moins trois manipulations.

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

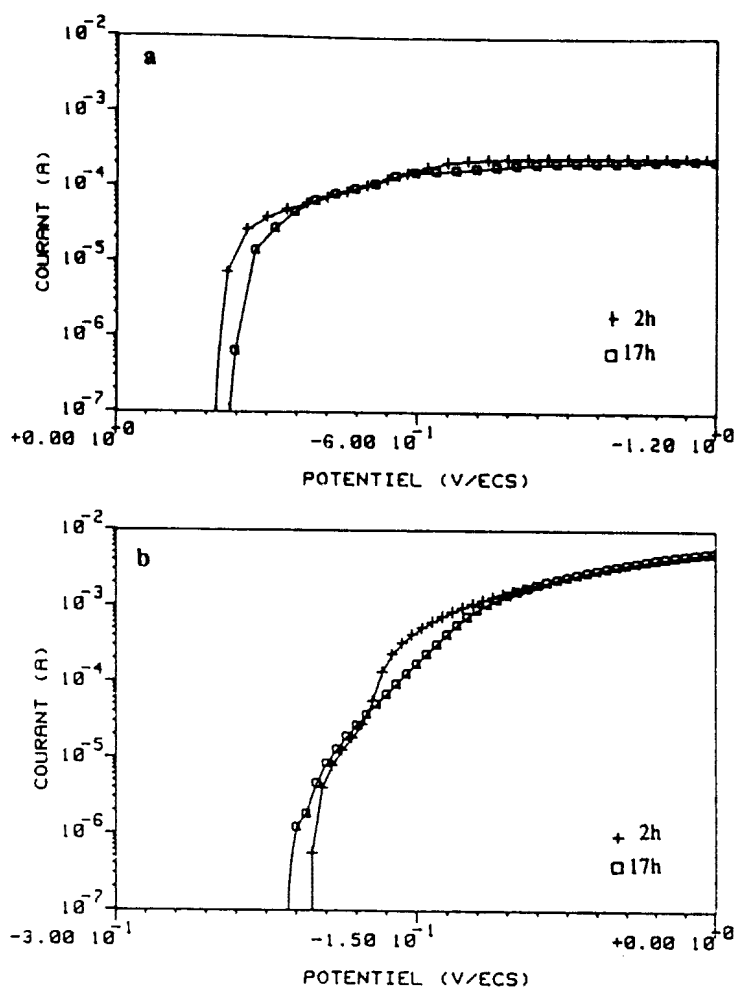
3.1. Résultats obtenus en l'absence d'inhibiteur

3.1.1. Courbes courant-tension stationnaires

La figure 1 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique relevées en mode potentiostatique pour deux temps d'immersion (2 heures et 17 heures).

Le potentiel de corrosion, E_{corr} , varie très peu avec le temps d'immersion. Dans le domaine cathodique (figure 1a), l'allure globale des courbes reste inchangée lorsque le temps d'immersion augmente : de E_{corr} à $-0,7 \text{ V}$, on observe une partie linéaire puis entre $-0,7$ et $-1,2 \text{ V}$ un plateau cathodique dû à la réaction de réduction de l'oxygène. Ce comportement se rapproche de celui observé par DESLOUIS et coll. dans le cas de la corrosion du cuivre en milieu neutre aéré. Ces auteurs ont établi clairement que la couche de produit de corrosion qui se forme à E_{corr} , composée principalement de Cu_2O , n'influe pas sur la réaction cathodique : l'électrode recouverte de Cu_2O se comporte comme le métal nu vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Dans le domaine anodique (figure 1b), le temps d'immersion a une influence sur la cinétique de dissolution du métal. En effet, au voisinage de E_{corr} et pour un accroissement de la surtension de l'ordre de 100 mV les courants sont plus faibles pour les longs temps d'immersion. Ce comportement est voisin de celui du cuivre pur étudié par DESLOUIS et coll.. Ces auteurs ont montré que le courant anodique est limité par la diffusion des ions CuCl_2^- à travers la couche de Cu_2O . Cette couche qui s'épaissit avec le temps limiterait d'autant plus la diffusion et par la-même les courants anodiques.



*Figure 1 : courbes courant-tension obtenues après 2 heures et 17 heures d'immersion au potentiel de corrosion en l'absence d'inhibiteur
a - courbes cathodiques
b - courbes anodiques*

3.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure 2 présente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures et 17 heures d'immersion. Ces diagrammes se caractérisent par deux constantes de temps. Pour 17 heures d'immersion, la boucle basse fréquence est mieux résolue.

Les travaux de DESLOUIS et coll. ont montré que les diagrammes d'impédance obtenus à E_{corr} , dans le cas de la corrosion du cuivre, sont attribuables principalement à la réaction anodique impliquant le transfert de masse se produisant à travers la couche de produits de Cu_2O .

Néanmoins, la dispersion des résultats obtenue principalement pour un temps d'immersion de 17 heures, ne nous permet pas de conclure de façon précise à un effet important du temps sur les diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion.

La surface de l'électrode apparaît ternie, grisée après les essais cathodiques. L'aspect est quasiment le même après 2 heures et 17 heures d'immersion. Pour ce qui est du domaine anodique, l'électrode est recouverte d'une couche noirâtre dont l'importance tend à croître avec le temps d'immersion.

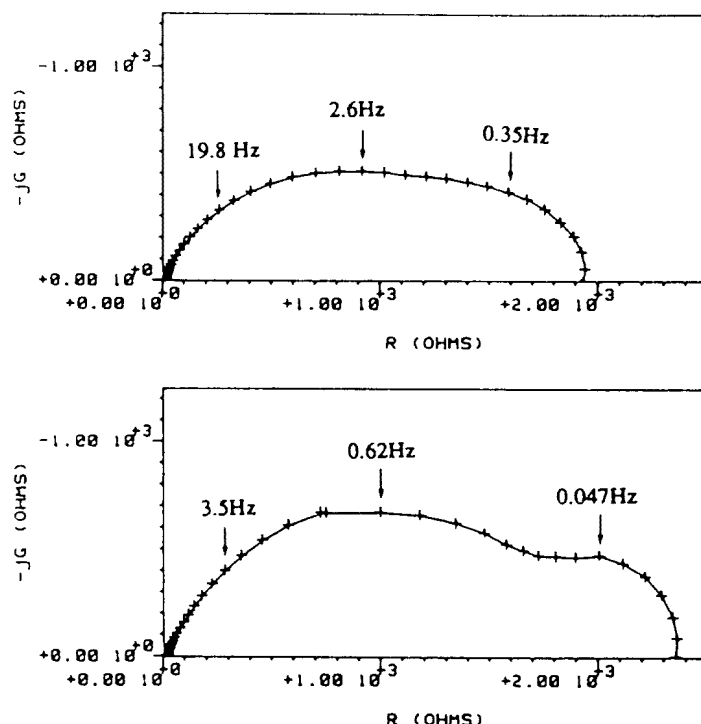


Figure 2 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures (a) et 17 heures (b) d'immersion en l'absence d'inhibiteur

3.2. Résultats obtenus avec le mélange inhibiteur : influence de la concentration

3.2.1. Courbes courant-tension obtenues après 2 heures d'immersion

La figure 3 présente les courbes de polarisation cathodique et anodique relevées en mode potentiostatique après 2 heures d'immersion pour 10 mg/l et 50 mg/l du mélange inhibiteur.

Dans le domaine cathodique (figure 3a), l'addition de l'inhibiteur conduit à une forte diminution des courants principalement près du potentiel de corrosion (de -0,26V à -0,45V). Cependant, les courbes apparaissent sensiblement différentes, dans le domaine de potentiel compris entre -0,4V et -0,7V. Pour 50mg/l d'inhibiteur, au-delà de -0,4V le courant augmente brusquement. Pour des potentiels plus cathodiques, on retrouve le plateau obtenu en l'absence d'inhibiteur.

Dans le domaine anodique (figure 3b), en présence d'inhibiteur les courants sont très fortement abaissés sur un large domaine de potentiel (de l'ordre de 120 mV). Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur augmente.

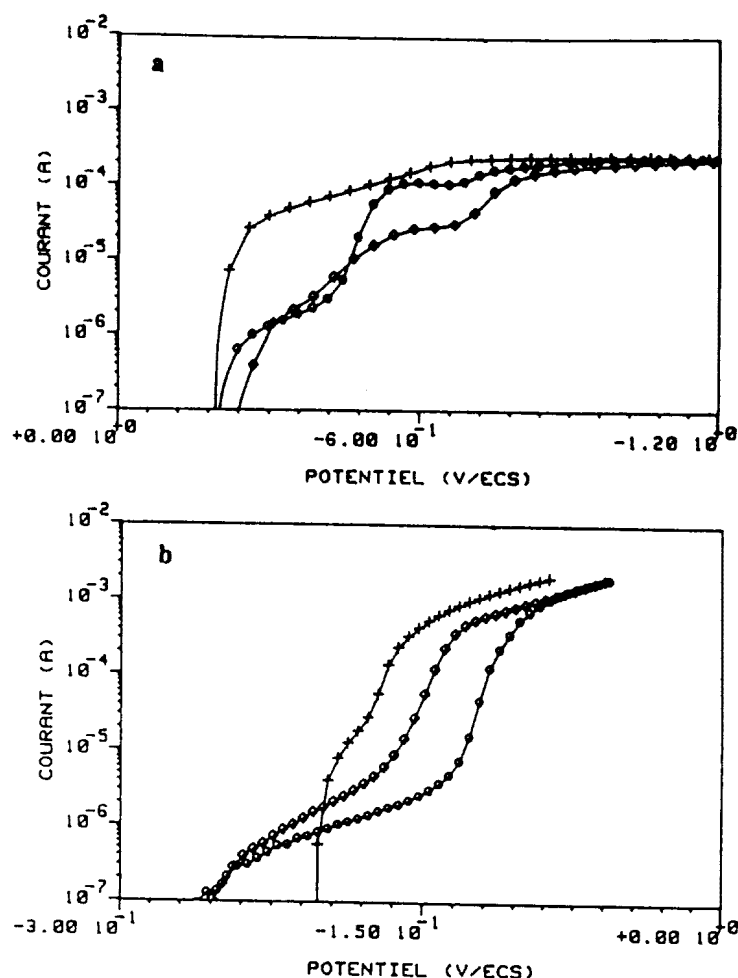


Figure 3 : courbes courant-tension cathodiques (a) et anodiques (b) obtenues après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion :
 + en l'absence d'inhibiteur
 ◇ avec 10 mg/l de solution inhibitrice
 ○ avec 50 mg/l de solution inhibitrice

Compte-tenu de ce résultat, on peut penser que l'effet observable sur les courbes courant-tension cathodiques, au voisinage du potentiel de corrosion, est dû à l'action anodique très nette de l'inhibiteur. En outre, la hauteur du plateau cathodique est la même quelle que soit la concentration en inhibiteur. Cela laisse donc penser que la réduction de l'oxygène se produit toujours sur la même surface. De ce fait, le mélange inhibiteur se comporterait essentiellement comme un inhibiteur anodique.

Quelle que soit la concentration en inhibiteur, la surface de l'électrode ne présente aucune trace de corrosion après 5 heures d'immersion au potentiel de corrosion (observation effectuée après le tracé de la courbe cathodique).

3.2.2. Courbes courant-tension obtenues après 17 heures d'immersion

La figure 4 présente les courbes de polarisation cathodique et anodique obtenues après 17 heures d'immersion au potentiel de corrosion pour 10 mg/l et 50 mg/l du mélange inhibiteur.

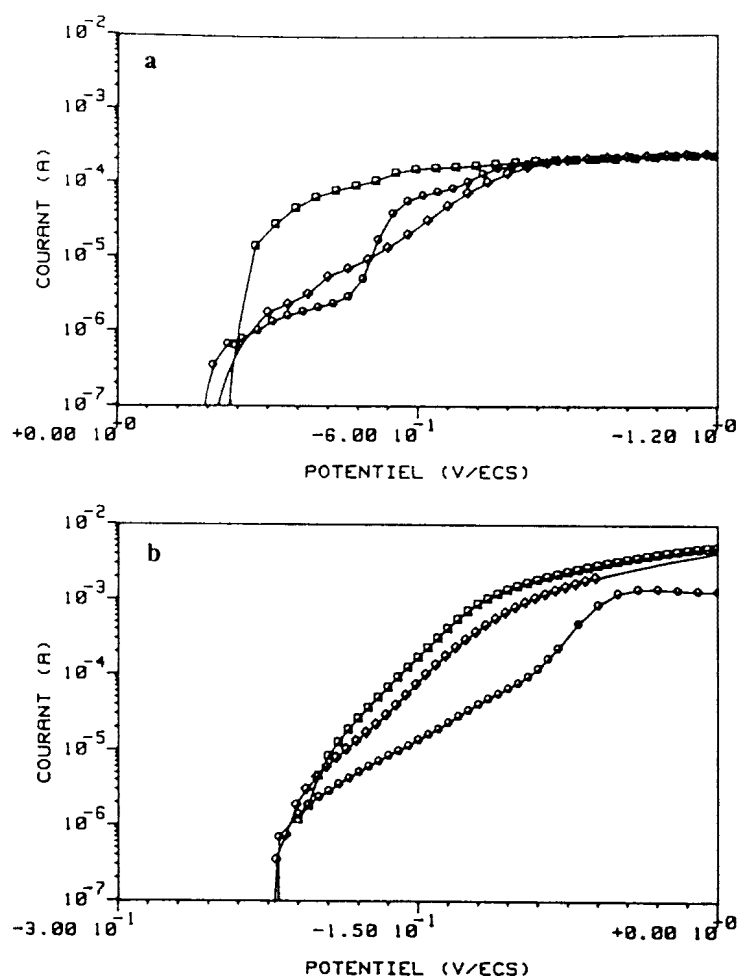


Figure 4 : courbes courant-tension cathodiques (a) et anodiques (b) obtenues après 17 heures d'immersion au potentiel de corrosion :

- en l'absence d'inhibiteur
- ◇ avec 10 mg/l de solution inhibitrice
- avec 50 mg/l de solution inhibitrice

Dans le domaine cathodique (figure 4a), au voisinage du potentiel de corrosion, les courants sont plus faibles avec la concentration la plus élevée en inhibiteur. Comparativement, entre 2 heures (Fig 3a) et 17 heures d'immersion (Fig 4a), les courbes sont sensiblement identiques pour les concentrations de 10mg et 50mg/l.

En ce qui concerne le domaine anodique (figure 4b), l'ajout d'inhibiteur induit un abaissement important des courants sur un large domaine de potentiel (environ 130 mV), en particulier, pour la concentration de 50mg/l. Pour les courts temps d'immersion (Fig.3b) la concentration de 10mg/l conduit à une diminution plus nette des courants que pour les longs temps d'immersion. Ainsi, pour les temps d'immersion plus longs, une quantité plus importante du composé est nécessaire pour obtenir un effet comparable.

Avec 50mg/l d'inhibiteur, la surface de l'électrode ne présente aucune trace de corrosion, tandis qu'avec 10mg/l la surface apparaît légèrement grisée. L'aspect est, dans ce cas, proche de celui observé en l'absence d'inhibiteur.

3.2.3. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures d'immersion avec 10 mg/l et 50 mg/l du mélange inhibiteur sont donnés sur la figure 5. Ils se caractérisent par une seule boucle capacitive fortement déformée dont la taille croît lorsque la

concentration augmente. Les valeurs de la résistance de polarisation sont de l'ordre de $20\text{k}\Omega$ et $50\text{k}\Omega$ pour les concentrations de 10mg/l et 50mg/l respectivement (la valeur de la résistance de polarisation est la limite réelle de l'impédance lorsque la fréquence tend vers zéro). Ces valeurs sont en bon accord avec la pente locale de la courbe courant-tension au voisinage de E_{corr} .

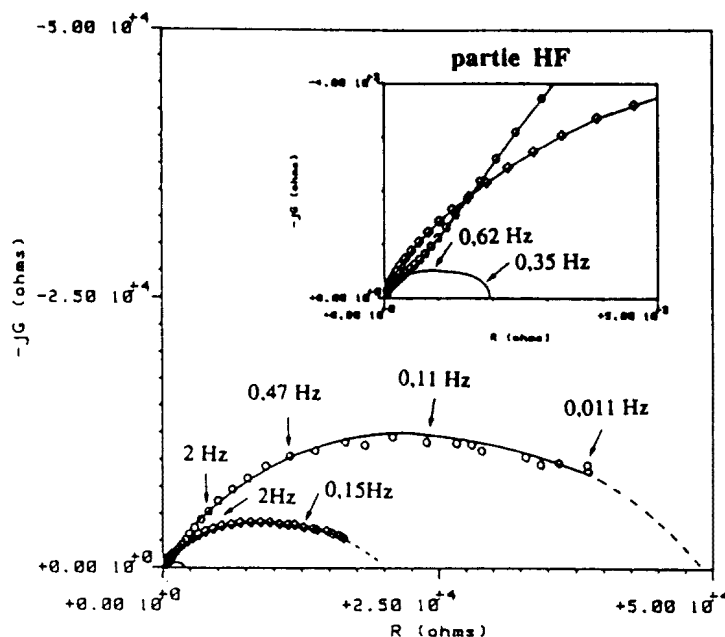


Figure 5 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures d'immersion
 — en l'absence d'inhibiteur
 ◇ avec 10 mg/l de solution inhibitrice
 ○ avec 50 mg/l de solution inhibitrice

En conclusion, il apparaît que l'addition du mélange des dérivés thiazolés et d'alkylamines à une solution de chlorure de sodium conduit à une inhibition de la corrosion du laiton. Cet effet inhibiteur est d'autant plus net que la concentration du mélange augmente. Par ailleurs, les courbes courant-tension montrent que les courants anodiques et cathodiques au voisinage de E_{corr} sont faibles après 2 heures d'immersion (de l'ordre du microampère) et sensiblement plus élevés après 17 heures d'immersion (de l'ordre d'une dizaine de microampères). Ce résultat semblerait traduire une meilleure protection pour les courts temps d'immersion. Cependant, les courants mesurés sont très faibles et il est donc délicat de quantifier l'effet inhibiteur observé.

3.3. Comparaison des effets inhibiteurs des constituants du mélange

Il nous a paru souhaitable dès lors qu'est apparu une bonne efficacité du mélange, de caractériser l'effet inhibiteur de chacun des constituants dans le but, non seulement, de diminuer son coût et d'améliorer de ce fait son intérêt commercial, mais aussi, de comprendre le mécanisme d'action. En outre, pour des concentrations égales en produit actif, il sera intéressant d'apprécier la protection apportée.

3.3.1. Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance obtenus après deux heures d'immersion avec les dérivés thiazolés, les alkylamines et le mélange des deux composés

Dans le mélange utilisé pour le traitement des circuits de refroidissement, les dérivés thiazolés et les alkylamines sont dilués dans les proportions respectives de 1 % et 10 %. Nous avons donc étudié l'action des dérivés thiazolés pour la concentration de $0,1\text{ mg/l}$ et l'action des alkylamines

à la concentration de 1 mg/l ceci pour comparer avec 10 mg/l de la solution du mélange inhibiteur. Les courbes courant-tension cathodiques obtenues après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion sont données sur la figure 6a.

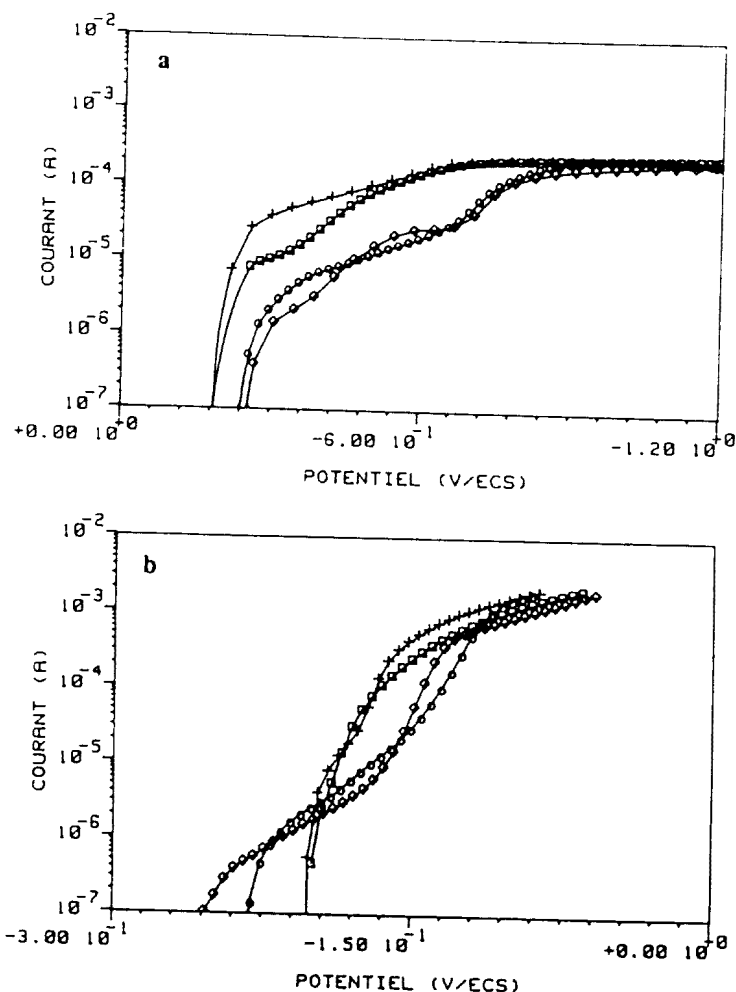


Figure 6 : courbes courant-tension cathodiques (a) et anodiques (b) obtenues après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion
 + en l'absence d'inhibiteur
 □ avec les dérivés thiazolés
 ○ avec les alkylamines
 ◇ avec le mélange des deux composés

Dans le cas des dérivés thiazolés on observe un léger abaissement des courants au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. Il faut mentionner que l'augmentation de la concentration des dérivés thiazolés (1mg/l) diminue nettement le courant cathodique sur un domaine de potentiels plus étendu que pour la concentration de 0,1mg/l. Pour les deux concentrations, le palier de diffusion est atteint vers -0,7V/ECS.

Dans le cas des alkylamines, les courants mesurés sont très faibles et inférieurs à ceux obtenus avec les dérivés thiazolés. Le plateau de diffusion est atteint vers -0,8V/ECS.

Si l'on compare à présent les résultats obtenus en présence des alkylamines ou du mélange des deux constituants, il apparaît que leur effet est - compte-tenu de la reproductibilité des essais - sensiblement identique. Ainsi, dans le domaine cathodique, l'effet observé est principalement dû à la présence des alkylamines.

Les courbes anodiques sont présentées sur la figure 6b. On note tout d'abord que la courbe obtenue en présence des dérivés thiazolés est très proche de celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. La présence des alkylamines conduit à une diminution importante du courant dans tout le domaine de potentiel exploré.

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures d'immersion en présence des dérivés thiazolés, des alkylamines et du mélange des deux composés sont donnés sur la figure 7.

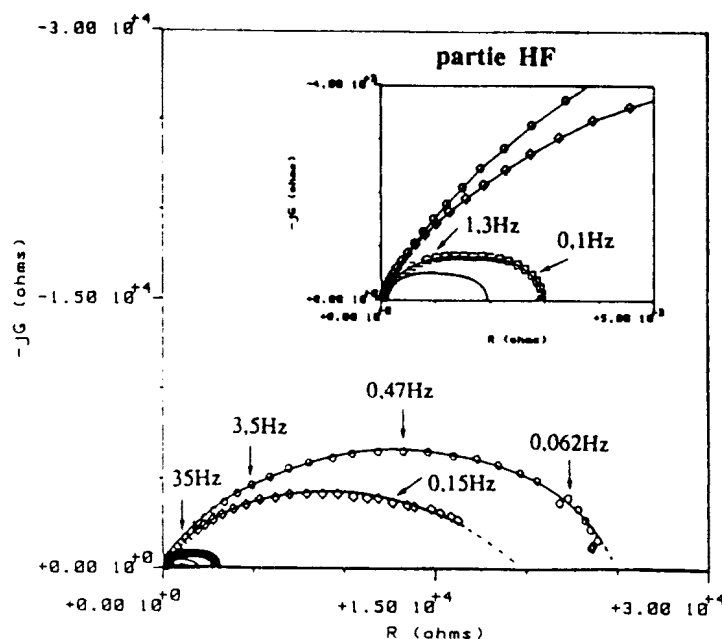


figure 7: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures d'immersion
 — en l'absence d'inhibiteur
 □ avec les dérivés thiazolés
 ○ avec les alkylamines
 ◇ avec le mélange des deux composés

L'allure du diagramme obtenu avec 0,1 mg/l des dérivés thiazolés est identique à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. La résistance de polarisation est également voisine de celle obtenue dans la solution de chlorure de sodium sans inhibiteur.

Ce résultat est en accord avec le tracé des courbes de polarisation et montre que l'action inhibitrice des dérivés thiazolés pour cette valeur de concentration, est très faible, quasi-nulle. Les diagrammes obtenus avec les alkylamines et le mélange ont une allure comparable. Les valeurs de la résistance de polarisation sont sensiblement les mêmes : elles sont comprises entre 20 k Ω et 30 k Ω .

En prenant en compte la reproductibilité des essais, l'examen comparatif des résultats obtenus dans le cas des alkylamines et pour le mélange, montre un effet inhibiteur sensiblement équivalent. L'action inhibitrice des dérivés thiazolés n'a pas été mise clairement en évidence pour la concentration étudiée.

3.3.2. Evolution des diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion

Afin de comparer l'effet inhibiteur des dérivés thiazolés, des alkylamines et du mélange des deux composés, nous avons choisi de travailler à des concentrations supérieures à celles préconisées pour le traitement des circuits de refroidissement. La concentration retenue est de 5 mg/l.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus au potentiel de corrosion pour chacun des constituants du mélange (5 mg/l) et pour le mélange (5 mg/l d'alkylamines + 0,5 mg/l des dérivés thiazolés) pour différents temps d'immersion au potentiel de corrosion (figure 8).

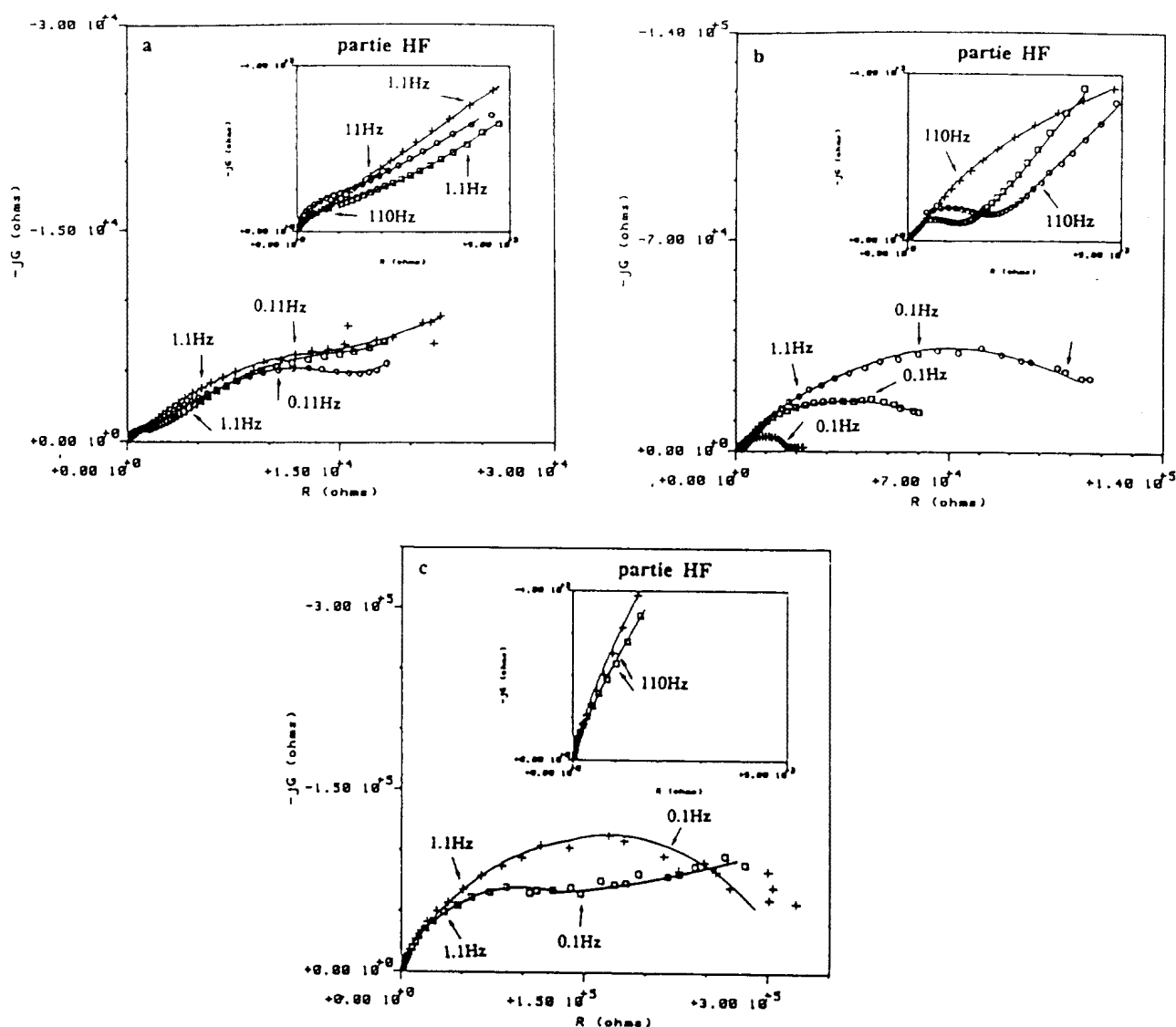


figure 8: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion: 2h(+), 24h(□), 48h(○)
a. avec 5mg/l de dérivés thiazolés
b. avec 5 mg/l d'alkylamines
c. avec 0,5 mg/l de dérivés thiazolés et 5 mg/l d'alkylamines

Dans le cas des dérivés thiazolés (figure 8a), les diagrammes d'impédance se caractérisent par une partie haute fréquence déformée et, dans le domaine basse fréquence les diagrammes ne se referment pas sur l'axe des réels. L'augmentation du temps d'immersion (2, 24 et 48 heures) ne conduit pas à des modifications notables dans l'allure des diagrammes. Pour cette valeur de concentration, l'action inhibitrice des dérivés thiazolés est mise en évidence.

L'état de la surface de l'électrode à la fin de l'essai est quasiment intact. Nous avons observé quelques rares petites piqûres au microscope optique.

Dans le cas des alkylamines, le diagramme présente une boucle capacitive. L'augmentation du temps de maintien à E_{corr} conduit à une augmentation très nette de la taille de cette boucle (figure 8b). En outre, on observe une modification importante de la partie haute fréquence (HF) du diagramme. Une boucle capacitive relativement bien définie apparaît. La présence d'une boucle HF a déjà été observée par DUPRAT et coll. dans le cas de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par un mélange d'alkylamines associés avec de l'acide phosphonique. La présence

présence d'une boucle HF a été attribuée à la formation d'un film protecteur épais d'inhibiteur. La partie BF du diagramme représente les processus faradiques qui se produisent sur la surface qui n'est pas recouverte par l'inhibiteur.

Dans notre cas, l'augmentation de la taille de la boucle HF associée à l'augmentation de la taille de la boucle BF lorsque le temps d'immersion augmente permet de penser que le film inhibiteur devient de plus en plus compact et protecteur. La surface de l'électrode est recouverte d'une couche de produit inhibiteur à la fin de l'essai.

Dans le cas du mélange des alkylamines et des dérivés thiazolés (figure 8c), les diagrammes présentent deux constantes de temps c'est-à-dire que le diagramme est constitué de deux boucles capacitives imbriquées l'une dans l'autre. L'augmentation du temps d'immersion conduit à une meilleure résolution de ces deux constantes de temps. La taille de la boucle capacitive du domaine situé dans les moyennes fréquences diminue lorsque le temps d'immersion augmente.

La surface de l'électrode paraît recouverte d'une couche relativement fine.

A partir des mesures d'impédance électrochimique, nous mettons en évidence que l'action inhibitrice des dérivés thiazolés, des alkylamines et du mélange des deux composés est nettement différenciée.

L'effet des dérivés thiazolés est peu dépendant du temps d'immersion : la valeur de la résistance de polarisation est de l'ordre de 20 k Ω quel que soit le temps d'immersion. La présence sur les diagrammes d'impédance électrochimique d'une partie capacitive nettement marquée peut traduire un rôle important des processus diffusionnels dans les étapes du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Dans le cas des alkylamines, la présence de la boucle HF sur les diagrammes d'impédance est caractéristique d'un film formé à la surface du laiton Amirauté. L'augmentation de la valeur de la résistance de polarisation avec le temps d'immersion traduit une meilleure protection du matériau (de l'ordre de 130 k Ω après 48 h)..

La résistance de polarisation, mesurée à partir des diagrammes d'impédance en présence du mélange des deux composés, est très importante (de l'ordre de 300 k Ω). Ce résultat semble montrer une action bénéfique du mélange des composés sur la corrosion du laiton Amirauté.

4. CONCLUSION

Cette étude montre l'intérêt de l'utilisation des amines à longues chaînes comme inhibiteur de corrosion du laiton Amirauté.

Les essais électrochimiques et plus particulièrement, les mesures d'impédance électrochimique ont montré que ces amines forment un film protecteur et compact à la surface de l'électrode. En outre, une amélioration de la protection avec le temps d'immersion a été observée.

L'action inhibitrice des dérivés thiazolés n'a pas été mise en évidence lorsqu'ils sont utilisés à une faible concentration (0,1 mg/l). De ce fait, lors de l'utilisation du mélange des deux composés pour le traitement des circuits de refroidissement l'inhibition de la corrosion est apportée principalement par les alkylamines. Pour des valeurs de concentration supérieures à 1 mg/l les dérivés thiazolés inhibent la corrosion du laiton. Pour ces concentrations, le mélange d'alkylamines et de composés thiazolés semble améliorer la protection du matériau. Néanmoins, les essais électrochimiques montrent des modes d'action différents ce qui rend difficile une exploitation quantitative des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- CHADWICK C. et HASHEMI T. (1978). Adsorbed corrosion inhibitors studies by electron spectroscopy : Benzotriazole on copper and copper alloys. *Corrosion Science*, **18**, 39
- DABOSI F., DESLOUIS C., DUPRAT M. et MORAN F. (1983). The inhibitive mechanism of fatty polyamines in association with phosphoric acids against corrosion of carbon steel in 3 % NaCl solution. Extended Abstract 164th Meeting Electrochem. Soc., N° 181, Washington .
- DESLOUIS C., TRIBOLLET B., MENGOLI G., MUSIANI M.M. (1988). Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation. *Journal of Applied Electrochemistry* **18**, 374-383.
- DUPRAT M., MORAN F. et DABOSI F. (1983). Some preliminary experiments regarding the corrosion inhibition of a carbon steel by oleylamino-propylene amine with tri(methyl-phosphonic) acid. *Corrosion Science* **23**, 1047 .
- DUPRAT M., LAFONT M.C. et DABOSI F. (1985). Study of the corrosion and inhibition processes of a carbon steel in a low conductivity medium by electrochemical methods. *Electrochimica Acta* **30**, 353 .
- EICKMANS J., HOLTKAMP D., HOLM R. et ROTHER H. J. (1990). Benzotriazole and Tolyltriazole inhibitor layers on brass investigated with surface analytical methods. Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N. S. , Sez V, Suppl. N.9, 835
- FANG B. S., COLSON C.G. et LYNCH D. W.(1986). *Surface Science*, **176**, 476
- FOX P. G., LEEWIS G. et BODEN P. (1979) Some chemical aspects of the corrosion inhibition of copper by benzotriazole. *Corrosion Science*, **17**, 457
- HOLLANDER O., DRONNE G., BRIQUET J., DUNN S. et FEALY M. (1990). Development and performance studies of an advanced copper corrosion inhibitor. Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez V, Suppl. N.9, 835
- MANSFELD F. et SMITH T. (1973). Technical note. Benzotriazole as corrosion inhibitor for copper. II. Acid NaCl solutions. *Corrosion*, **3**, 105
- POLING G. W. (1970). Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu. *Corrosion Science*, **10**, 359
- THIERRY D. et LEYGRAF C. (1985). Simultaneous Raman Spectroscopy and Electrochemical studies of Corrosion inhibiting molecules on copper. *Journal of Electrochemical Society*, **132**, 1009
- YODA R., NISHIMARA H. et ARAMAKI K. (1986). *Corrosion Science*, **28**, 87