

RÉSUMÉ

Les effets locaux de deux inhibiteurs organiques de corrosion, le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2-mercaptobenzimidazole (MBI), sur la dissolution et la passivation à l'émergence en surface de différents types de joints de grains (JdG) ont été étudiés sur le cuivre microcristallin par voltamétrie cyclique (CV) et, in situ, à l'échelle nanométrique, par microscopie à effet tunnel électrochimique (ECSTM). En solution acide HCl(aq), MBT protège efficacement la surface des grains en bloquant la dissolution active des ions Cu(I). La couche de MBT préformée protège parfaitement les JdG CSL de bas Σ alors que les JdG aléatoires, plus réactifs, peuvent être protégés par l'accumulation de produits de réaction dans le site intergranulaire. Avec MBI, l'inhibition est moins efficace qu'avec MBT avec plus de produits de réaction Cu(I) générés sur les grains pour former un film de surface protecteur et une accumulation préférentielle locale se produisant plus fréquemment parmi les sites intergranulaires analysés. En solution alcaline NaOH(aq), les couches superficielles organiques, préformées après dissociation de l'oxyde natif en présence d'inhibiteur, bloquent la formation d'oxyde cuivreux Cu(I). L'analyse ECSTM locale révèle une réactivité intergranulaire résiduelle, sauf aux joints de macles cohérents. Aux JdG CSL et aléatoires, la formation d'oxyde Cu(I) est soit bloquée avec dissolution résiduelle et accumulation de produits de corrosion, soit incomplètement bloquée avec passivation résiduelle, en fonction de l'effet barrière de la couche organique préformée. Pour les JdG CSL de Σ élevé et les JdG aléatoires, plus réactifs, la couche organique préformée de MBT a un effet barrière plus marqué sur la formation d'oxyde Cu(I) que celle de MBI. La molécule MBT, pouvant se lier fortement à plus d'atomes de Cu que celle de MBI en raison de deux atomes de S au lieu d'un seul dans sa structure hétérocyclique, piègerait plus efficacement les atomes de Cu relâchés par la surface, offrant ainsi des propriétés de barrière améliorées à la couche organique MBT préformée, y compris dans les sites de surface les plus réactifs tels que les JdG. Ces résultats permettent de mieux comprendre les mécanismes locaux de protection conférés aux sites intergranulaires de surface par la préformation de couches moléculaires organiques d'inhibiteurs de corrosion.

MOTS CLÉS

Corrosion intergranulaire, inhibition de la corrosion, 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-mercaptobenzimidazole (MBI), cuivre, STM, échelle nanométrique, in situ, film passif, joints de grains.

ABSTRACT

The local effects of two organic corrosion inhibitors, 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and 2-mercaptobenzimidazole (MBI), on dissolution and passivation at the surface termination of different types of grain boundaries (GBs) were investigated on microcrystalline copper by cyclic voltammetry (CV) and in situ, at nanometric scale, by electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM). In acid HCl(aq) solution, macroscopic CV analysis showed efficient corrosion inhibition by MBT that protects the grains by blocking Cu(I) active dissolution. Local ECSTM analysis showed that the pre-formed MBT layer perfectly protects the low Σ CSL GBs while the more reactive random GBs are protected by local accumulation of reaction products. MBI inhibition was less efficient than MBT inhibition with Cu(I) reaction products generated on the grains to form a protective surface film and their preferential local accumulation occurring more frequently in the analyzed population of GB sites. In alkaline NaOH(aq) solution, the organic surface layers, pre-formed after reductive dissociation of the native oxide in the presence of the inhibitors, block the formation of a Cu(I) surface oxide. Local ECSTM analysis revealed residual intergranular reactivity except for coherent twins. On CSL and random GBs, Cu(I) surface oxide formation was either blocked with residual dissolution and accumulation of corrosion products, or incompletely blocked with residual passivation, depending on the barrier effect of the pre-formed organic layer. For the more reactive high Σ CSL and random GBs, the pre-formed MBT surface layer showed a stronger barrier effect on surface oxide formation than the pre-formed MBI surface layer. MBT, being able to strongly bond to more Cu atoms than MBI due to two S atoms instead of one in its heterocyclic structure, would more efficiently trap Cu atoms released from the surface, thus providing improved barrier properties to the pre-formed MBT surface layer, including in the most reactive surface sites present in GBs. These results bring new insight into how surface reactivity is altered by a pre-formed surface layer of organic molecules and on local mitigation of corrosion at various types of GBs.

KEYWORDS

Intergranular corrosion, corrosion inhibition, 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-mercaptobenzimidazole (MBI), copper, STM, nanometer scale, in situ, passive film, grain boundary.