



HAL
open science

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.

Kamal Rahmouni

► To cite this version:

Kamal 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.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université Ibn Tofail, Kénitra (Maroc), 2005. Français. NNT : 2005PA066458 . tel-04118487

HAL Id: tel-04118487

<https://theses.hal.science/tel-04118487>

Submitted on 6 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE CO-TUTELLE

PRESENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE IBN TOFAIL (KENITRA - MAROC)

Spécialité : **Electrochimie**

Par

KAMAL RAHMOUNI

**CORROSION ET PROTECTION DES BRONZES RECOUVERTS DE
PATINE :
ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DE LA SURFACE
D'OBJETS ARCHEOLOGIQUES ET SYNTHESE D'UNE PATINE
EQUIVALENTE SUR UN BRONZE DU COMMERCE**

Soutenue le 6 décembre 2005 à 15h devant le jury composé de :

M ^{me}	N. HAJJAJI	Présidente	Professeur de l'Université Ibn Tofail de Kenitra
M ^r	B. NORMAND	Rapporteur	Professeur de l'Institut National des sciences appliquées à Lyon.
M ^r	M. IBN TOUHAMI	Rapporteur	Professeur de l'Université Ibn Tofail de Kenitra
M ^r	C. FIAUD	Examineur	Professeur de l'Université Paris VI
M ^r	A. SRHIRI	Examineur	Professeur de l'Université Ibn Tofail de Kenitra
M ^r	H. TAKENOUTI	Examineur	Directeur de Recherche à l'UPR 15 du CNRS, Paris
M ^{me}	F.Z. HARRIF	Invité	Professeur à l'Institut National des Sciences de l'Archéologie et du Patrimoine, Souissi-Rabat
M ^r	V. VIVIER	Invité	Chargé de Recherche à l'UPR 15 du CNRS, Paris

*A la mémoire de ma mère
Que j'espère être à la hauteur des ces
souhails et ses rêves. Aucun mot ne se
serait exprimer ma reconnaissance et
mon affection éternelle*

*A mon père celui qui ma appris ce que
signifie le sacrifice, l'honnêteté et le
courage*

*A mess sœurs FATIMA, FATIHA, et
mes frères ABD.HAFID,
ADB.ELMAJID, KHALID,
MOUHAMED, ET YASSIR.*

*A la Famille HARRACHI
A la Famille BABRAHIM*

*En témoignage de mes sincères
sentiments d'affection et
d'attachement*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au « Laboratoire Interfaces et Systèmes électrochimiques » UPR 15 du CNRS (France), et au « Laboratoire d'Electrochimie, des Etudes de Corrosion et d'Environnement » de la Faculté des Sciences de Kénitra (Maroc), dans le cadre d'une convention de cotutelle de thèse entre l'Université Pierre et Marie Curie Paris et l'Université IBN Tofaïl.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **C. DESLOUIS**, Directeur du laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et offert la possibilité de poursuivre cette étude dans de bonnes conditions.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma grande reconnaissance à Monsieur **H. TAKENOUTI** pour avoir accepté la charge d'encadrer mes travaux. Il a su me donner une grande liberté d'initiative avec des conseils permanents et judicieux. Sans son aide scientifique tout au long de mon séjour en France, le mémoire présenté n'aurait pas atteint l'état actuel. Son enthousiasme m'a chaque fois permis de rebondir dans les moments difficiles, il est, pour moi, le maître, le père et l'ami.

Ce travail n'aurait également pas pu se faire sans la volonté et l'efficacité du Professeur **A. SRHIRI**, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie, des Etudes de Corrosion et d'Environnement. Je tiens à lui exprimer mes profonds respect.

Je voudrais adresser mes vives reconnaissances à Madame **N. Hajjaji** Professeur de la Faculté des sciences de Kénitra d'abord pour avoir accepté d'examiner ce travail et l'honneur qu'elle m'a fait de présider le membre du jury, puis pour son aide pour les synthèses organiques de certains inhibiteurs utilisés dans ce travail.

Que Professeur **B. Normand**, Professeur de l'Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté

d'examiner ce travail en qualité de rapporteur. Son témoignage d'amitié et les conseils prodigués m'étaient également très précieux au début de mon stage à Paris.

Mes sincères remerciements vont aussi au professeur **M. EBN TOUHAMI**, Professeur de la Faculté des sciences de Kénitra, d'avoir examiné de près mon travail comme rapporteur de thèse.

Sans le concours efficace de Monsieur **V. VIVIER**, Chargé de Recherche à l'UPR 15 du CNRS, je n'aurais pas su utiliser, a fortiori, interpréter les résultats de la microélectrode à cavité. Cette technique constitue une des originalités de mon travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Z. STOYNOV**, Président de l'Académie des Sciences de Bulgarie de m'avoir reçu dans son institut, Institut of Electrochemistry and Energy Systems. J'ai été sensible à ses qualités scientifiques et humaines.

Je ne saurais oublier la gentillesse, la disponibilité et le soutien constant de Madame **D. VLADIKOVA**, Académie des Sciences de Bulgarie. Son secours sur l'analyse DIA des spectres d'impédance m'a été particulièrement précieux.

Mes grands sentiments de respect et d'amitié à Monsieur **L. ROBBIOLO** pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils éclairés de spécialiste dans le domaine des altérations des objets archéologiques.

Les études de la spectroscopie Raman ont été réalisées avec le soutien efficace de mesdames **S. JOIRET** et **M-C BERNARD**. Qu'elles trouvent ici mes profondes gratitude.

Je suis reconnaissant à Monsieur **S. BORENZSTAJN** pour son aide en Microscopie Electronique à Balayage.

Mes pensées amicales vont au personnel de l'Académie des Sciences de Bulgarie, en particulier, Gery, Malina, Dafina, pour leur accueil que je ne saurais oublier.

Je tiens à remercier sincèrement le secrétariat de l'UPR 15, Mesdames **I. CHOQUET, M. PAUL, V. MARTIN**, et tous les personnels techniques. Sans leur contribution continue, beaucoup de travaux n'auraient pu être réalisés dans d'aussi bonnes conditions.

Je garde un souvenir ému à mes camarades du LISE, notamment à **Anne, Anass, Elias, Elodie ;Gonzalo, Hanane, Lila, Lise, Maryam, Naceur, Nawal, Nicolas, Sanae ; Gilles, Eugenia, Maria Rosaria, Rosaria,**...

J'adresse ma profonde reconnaissance à l'ensemble du personnel permanent du LEECE à Kénitra et doctorants pour leur sympathie ; **Malika, Karima, Zoubida, Zine, Elabidine, Chbabe (Bouillie), Abdel Halek, Ahmed,**....

Ce travail a été réalisé avec un support financier du Programme d'Action Intégrée MA03/070 de l'EGIDE, Ministère des Affaires Etrangères (France) et le Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (Maroc).

Sans le concours de l'Union Européenne, projet N° NNE5/2002/18, mes deux séjours en Bulgarie ne seraient réalisés.

Résumé :

Les bronzes se couvrent spontanément d'une couche de patine en contact avec des milieux corrosifs. Cette couche, souvent verte ou vert-gris, confère à des objets archéologiques un aspect attrayant et porteur d'informations d'ordre archéologique. C'est pourquoi l'on cherche à conserver la couche de patine plutôt que de redonner à l'objet son aspect initial, éclatant et brillant. En général, avec le temps, la patine devient stable et protège le substrat, mais un changement de milieu lors de la découverte d'objets enfouis, ou des conditions atmosphériques agressives, dues à la pollution, déstabilise la patine. Le processus de corrosion alors redémarre d'une façon virulente. Il est alors nécessaire de protéger les objets contre la corrosion soit par consolidation de la patine soit de protéger directement le substrat de bronze. Or, les patines naturelles dépendent des conditions de formation et sont donc chaque cas est particulier. De plus, la formation naturelle de patine, dans un milieu atmosphérique contrôlé demande beaucoup de temps. Alors, il est apparu intéressant de synthétiser une patine dans une durée relativement courte.

Dans cet objectif, nous nous sommes intéressés premièrement à mettre au point la formation de la patine par des méthodes électrochimiques sur un bronze B66 (Cu₁₃Pb₈Sn en % massique), et de comparer son comportement électrochimique avec celui d'une patine d'un objet archéologique à l'aide d'une microélectrode à cavité, puis nous avons testé l'effet inhibiteur de trois inhibiteurs organique ; le bitriazole, l'aminotriazole, et à titre comparatif le benzotriazole. Les analyses EDS, DRX, et RAMAN ont permis d'abord la caractérisation des différents produits des patines et le mode d'action des inhibiteurs étudiés. La suivie par la spectroscopie d'impédance a permis ensuite de mettre en évidence l'effet protecteur.

Mots clés : bronze, patine, microélectrode, inhibiteur, réactivité électrochimique.

Liste de Publications

Publications dans des journaux avec comité de lecture

1. K. Rahmouni, G. Raikova, Z. Stoyanov, S. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, D. Vladikova
Differential impedance analysis to evaluate inhibiting effect of bitriazole to a bronze patina by cavity microelectrode.
Impedance Communications on Line.
2. M. Serghini-Idrissi, M.C. Bernard, F.Z. Harrif, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani
Electrochemical and petrochemical characterizations of patinas formed on archaeological bronze-coins
Electrochimica Acta, 50 (2005) 4699-4709
3. K. Rahmouni, K. Es-Salah, M. Keddou, A. Srhiri, H. Takenouti
Corrosion of copper in 3 % NaCl polluted by sulphide ions
Corrosion sciences, 47 (2005) 3249 - 3266
4. K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier,
Corrosion and protection of B3 bronze covered with patina in $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution simulating an acid rain
Bulgarian Chemistry Communication 37 (2005) 26-34
5. K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier,
Corrosion and protection of B3 bronze covered with patina in $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution simulating an acid rain in urban environment,
Impedance Communications on Line, Volume 2 (2004) p5.
6. 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

Volumes de congrès

1. K. Rahmouni, G. Raikova, Z. Stoyanov, S. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, D. Vladikova
Differential impedance analysis to evaluate inhibiting effect of bitriazole to a bronze patina by cavity microelectrode.
Impedance Communications on Line, sous presse
2. K. Rahmouni, S. Joiret, Z. Stoyanov, A. Srhiri, H. Takenouti, D. Vladikova, E. Ventimiglia
Analyse d'impédance différentielle d'une microélectrode à cavité appliquée à la patine du bronze
Acte du 17^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, édité par C. Gabrielli. Paris (2005), 329-340
3. A. Dermaj, D. Chebabe, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier
Etude de la corrosion du bronze Cu-8%Sn et de l'effet inhibiteur du 3-phényl 1,2,4 triazole 5 thione
Acte du 17^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, édité par C. Gabrielli, , Paris (2005) 257-268

4. K. Rahmouni, S. Joiret, H. Takenouti, A. Srhiri
Corrosion and protection of B3 bronze in $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution simulating an acid rain in urban environment
Proceedings of the international Workshop: Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Edité par D. Vladikova, S. Stoynov; Version CD-Rom, Part 7 (paper_rahmouni.pdf), Sofia, 2004.
5. S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier
Study of patina formation on two bronze, Cu-10Sn and B3
Proceeding of Eurocorr CD-Rom, Nice, 2004.
6. K. Rahmouni, K. Es-Salah, M. Keddou, H. Takenouti, A. Srhiri
Corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence de sulfures et effet inhibiteur d'un nouveau composé triazole
Acte du 16^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, édité par C. Gabrielli, Paris (2003), 347-359
7. M. Serghini-Idrissi, M.C. Bernard, F.Z. Harrif, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani
Étude des patines formées sur les pièces de monnaie archéologiques en bronze
16ème Forum sur les Impédances Electrochimiques, éditeur C. Gabrielli, pp 101 - 112, 2003 (Paris).
8. K. Es-Salah, K. Rahmouni, Z. Ait Chikh, H. Takenouti, A. Srhiri
Effet inhibiteur du amino-triazole sur la corrosion de Cu70-Ni30 dans NaCl 3% en présence d'ammoniac
Acte du 15^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, édité par C. Gabrielli, Paris (2002) 189-198

Communications orales

1. K. Rahmouni, G. Raikova, Z. Stoynov, S. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, D. Vladikova
Differential impedance analysis to evaluate inhibiting effect of bitriazole to a bronze patina by cavity microelectrode.
International Workshop: Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing (16-22 September 2005) in Primorsko. Bulgarie.
2. K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola, A. Srhiri, H. Takenouti
Patine naturelle patine synthétique caractérisation et comportement.
Journées d'électrochimie 2005, le 4-7 juillet à Saint Malo, France.
3. K. Rahmouni, E. Es-Salah, M. Keddou, A. Srhiri, H. Takenouti
Corrosion of copper in 3 % NaCl in presence of sulphide and inhibiting effect of a new triazole compound
6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cocoa beach (FLORID) USA, 16 – 21 Mai, 2004.
4. S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier
Study of patina formation on two bronze, Cu-10Sn and B3
Eurocorr 2004, Nice, Septembre 2004.

Communications par affiche

1. K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola, A. Srhiri, H. Takenouti
Etude électrochimique de la patine par microélectrode
3^{ème} réunion sur Microélectrode Paris (2005).
2. K. Rahmouni, S. Joiret, G. raikova, Z. Stoyanov, A. Srhiri, H. Takenouti, D. Vladikova, E. Ventimiglia
Analyse d'impédance différentielle d'une microélectrode à cavité appliquée à la patine du bronze
17^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, page 329-340, édité par C. Gabrielli, Paris (2005).
3. K. Rahmouni, K. Es-Salah, M. Keddou, H. Takenouti, A. Srhiri
Corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence de sulfures et effet inhibiteur d'un nouveau composé triazole
Acte du 16^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, page 347-361, édité par C. Gabrielli, Paris (2003).
4. K. Rahmouni, S. Joiret, H. Takenouti, A. Srhiri
Corrosion and protection of B3 bronze in NaHCO₃ + Na₂CO₃ solution simulating an acid rain in urban environment
International Workshop: "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", 4 – 9 September, Sofia, Bulgaria (2004).
5. K. Rahmouni, H. Takenouti, A. Srhiri
Patine de Bronze B3 : Formation, Caractérisation, et Protection
« Art et Electrochimie », Le Groupe Electrochimie de la Société Française de Chimie Organise, Société Chimie de France, 22 mai, Paris (2004).
6. M. Serghini Idrissi, F.Z. El Harrif, M. Ziani, K. Rahmouni, K. Souabni, M. Aouil, A. Srhiri, N. Hajjaji, H. Takenouti
Caractérisation et protection des monnaies archéologiques en bronze par des procédés électrochimiques
3^{ème} Rencontre Nationale d'Electrochimie, 2-3 Décembre, Kenitra (2004).
7. K. Rahmouni, H. Takenouti, A. Srhiri
Patine de bronze B3 : Formation, Caractérisation, et Protection
3^{ème} Rencontre Nationale d'Electrochimie, 2-3 Décembre, Kenitra (2004).
8. A. Dermaj, D. Chebabe, Z. Aït Chikh, N. Hajjaji, A. Srhiri, V. Vivier, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti
Etude de la corrosion du bronze Cu-8%Sn et de l'effet inhibiteur du 3-phenyl 1,2,4-triazol 5-thione
3^{ème} Rencontre Nationale d'Electrochimie, 2-3 Décembre, Kenitra (2004).
9. M. Serghini-Idrissi, K. Rahmouni, S. Joiret, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani
Etude de la patine formée sur certaines monnaies romaines en bronze
Spectroscopies vibrationnelles appliquées à la matière minérale : des gemmes aux verres et céramiques d'hier et de demain" Etat de l'art, innovations et perspectives, 26 – 28 Novembre, Paris, (2003).
10. M. Serghini-Idrissi, M.C. Bernard, F.Z. Harrif, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani
Étude des patines formées sur les pièces de monnaie archéologiques en bronze
16^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris, 15 Décembre (2003).

11. K. Rahmouni, K. Es-Salah, M. Keddou, H. Takenouti, A. Srhiri
Corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence de sulfures et effet inhibiteur d'un
nouveau composé triazole
16^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (2003).
- 12.** K. Es-Salah, K. Rahmouni, Z. Ait Chikh, H. Takenouti, A. Srhiri
Effet inhibiteur du amino-triazole sur la corrosion de Cu70-Ni30 dans NaCl 3% en
présence d'ammoniac
15^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (2002).

Résumé :

Les bronzes se couvrent spontanément d'une couche de patine en contact avec des milieux corrosifs. Cette couche, souvent verte ou vert-gris, confère à des objets archéologiques un aspect attrayant et porteur d'informations d'ordre archéologique. C'est pourquoi l'on cherche à conserver la couche de patine plutôt que de redonner à l'objet son aspect initial, éclatant et brillant. En général, avec le temps, la patine devient stable et protège le substrat, mais un changement de milieu lors de la découverte d'objets enfouis, ou des conditions atmosphériques agressives, dues à la pollution, déstabilise la patine. Le processus de corrosion alors redémarre d'une façon virulente. Il est alors nécessaire de protéger les objets contre la corrosion soit par consolidation de la patine soit de protéger directement le substrat de bronze. Or, les patines naturelles dépendent des conditions de formation et sont donc chaque cas est particulier. De plus, la formation naturelle de patine, dans un milieu atmosphérique contrôlé demande beaucoup de temps. Alors, il est apparu intéressant de synthétiser une patine dans une durée relativement courte.

Dans cet objectif, nous nous sommes intéressés premièrement à mettre au point la formation de la patine par des méthodes électrochimiques sur un bronze B66 (Cu₁₃Pb₈Sn en % massique), et de comparer son comportement électrochimique avec celui d'une patine d'un objet archéologique à l'aide d'une microélectrode à cavité, puis nous avons testé l'effet inhibiteur de trois inhibiteurs organique ; le bitriazole, l'aminotriazole, et à titre comparatif le benzotriazole. Les analyses EDS, DRX, et RAMAN ont permis d'abord la caractérisation des différents produits des patines et le mode d'action des inhibiteurs étudiés. La suivie par la spectroscopie d'impédance a permis ensuite de mettre en évidence l'effet protecteur.

Mots clefs : bronze, patine, microélectrode, inhibiteur, réactivité électrochimique.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I 1 Mesures gravimétriques par la Microbalance Electrochimique à Cristal de Quartz (MECQ)	
I 1.1 Principe de la méthode.....	7
I 1.2 Montage expérimental de la microbalance à quartz	9
I 2 Méthodes Electrochimiques.....	10
I 2.1 Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie	11
I 2.2 Voltamétrie cyclique.....	11
I 2.2.1 Une variation triangulaire :	11
I 2.2.2 Une variation linéaire :.....	12
i- Cinétique d'activation pure.....	12
ii- Cinétique de diffusion pure pour l'un des deux processus.....	13
I 2.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	14
I 2.3.1 Principe de la technique.....	15
i- En mode potentiostatique :	15
ii- En mode galvanostatique :.....	16
iii- Représentation de spectre d'impédance	17
I 3 Méthodes d'Analyse de Surface	21
I 3.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	22
I 3.2 Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS).....	22
I 3.3 Diffraction des Rayons X.....	22
I 3.4 Spectroscopie Raman.....	23
I 4 Conditions expérimentales.....	24
I 4.1 Traitement informatique	25
I 4.1.2 Analyse différentiel d'impédance	25
I 4.2 Solutions	27
I 4.3 Electrodes.....	29
I 4.3.1 Electrode à disque tournant.....	29
I 4.3.2 Microrélectrode à cavité.....	30
I 4.3.3 Contre-électrode et électrode de référence	31

CHAPITRE II : CORROSION DU CUIVRE DANS NaCl 3 % EN PRESENCE DES SULFURES

II 1 Rappels Bibliographiques.....	33
II 2 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	40
II 2.1 Comportement du cuivre dans une solution de NaCl 3 % avec sulfures.....	40
II 2.1.1 Potentiel du circuit ouvert en présence des sulfures.....	40
II 2.1.2 Courbes de polarisation cathodiques et anodiques	41
i- Domaine cathodique	41
ii- Domaine anodique	43
II 2.1.3 Mesure gravimétrique.....	45
i- Corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence des sulfures.....	45
ii- Etude du film formé dans une solution tampon.....	46
II 2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	49

i- Effet de la concentration des sulfures	49
ii- Effet du temps d'immersion	51
II .3. Analyses des surfaces	53
II 3.1 Analyse EDS.....	53
II 3.2 Analyse Raman.....	54
II 3.2 Diffraction X.....	55
II 4. DISCUSSION.....	56

**CHAPITRE III : EFFET IHNIBITEUR DE CERTAINS COMPOSES
ORGANIQUESSUR LA CORROSION DU CUIVRE DANS NACL
3% EN PRESENCE DES SULFURES**

III 1 Etude Bibliographique sur les Inhibiteurs Organiques	59
i- Benzotriazole	61
ii- Aminotriazole	63
iii- Benzimidazole	64
iv- Aminobenzimidazole	64
III 2 Résultats et Discussion.....	65
III 2.1 Effet inhibiteur de 3-méthyl 1,2,4-triazol 5 thione (MTS).....	65
III 2.1.1 Mesures chronopotentiométriques	65
III 2.1.2 Mesures voltamétriques.....	66
i- Domaine cathodique	67
ii- Domaine anodique	67
III 2.1.3 Mesure gravimétriques	70
III 2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	73
i- Effet de la concentration en MTS	73
ii- Effet du temps d'immersion	75
III 2.1.5 Analyse de surface	77
i- Analyse par EDS.....	77
ii- Diffraction des Rayons X	78
iii Analyse Raman	79
III 2.2 Effet inhibiteur du benzotriazole (BTA)	80
III 2.2.1 Mesures chronopotentiométriques	80
III 2.2.2 Mesures voltamétriques.....	81
III 2.2.3 Mesures gravimétriques	82
III 2.2.4 Impédance électrochimique.....	83
i- Effet de la concentration du benzotriazole	84
ii- Effet du temps d'immersion	86
III 2.2.5 Analyses de surface	87
i- Analyse par EDS.....	87
ii-	89
Diffraction des Rayons X.....	89
iii- Spectroscopie Raman.	89
III 3 Conclusion.....	90

CHAPITRE IV : FORMATION ET CARACTERISATION DE LA PATINE DU BRONZE

IV 1 Introduction.....	93
IV 2 Etude bibliographique	94
IV 2.1 Composition de la patine des bronzes.....	96
IV 2.1.1 Milieu marin.....	96
IV 2.1.2 Milieu urbain.....	96
IV 2.1.3 Milieu rural	97
IV 2.2 Analyse morphologique de la patine de bronze	97
IV 3 Résultats expérimentaux	100
IV 3.1 Etude du comportement du bronze	100
IV 3.1.1 Chronopotentiométrie	100
IV 3.1.2 Courbes de polarisations	101
IV 3.1.3 Mesure gravimétrique	102
IV 3.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimie.....	104
IV 3.1.5 Effet de la concentration de chlorures.....	105
IV 3.1.5.1 Variation du potentiel au circuit ouvert	106
IV 3.1.5.2 Courbes voltamétriques.....	107
IV 3.1.5.3 Mesures gravimétriques	108
IV 3.2 Synthèse de la patine.....	108
IV 3.3 Caractérisation de la patine.	109
IV 3.3.1 Analyses spectroscopiques.....	109
i- Patine formée en milieu sans chlorures	109
ii- Analyse de patine en milieu chloruré	112
IV 3.3.2 Caractérisations électrochimiques de la patine	115
i- Voltamétrie cyclique en milieu borate.....	115
ii- Voltamétrie cycliques dans le pluie acide urbain synthétique.....	116
iii- Effet de la composition de la patine	117
iv- Spectroscopie de l'impédance électrochimique.....	119
IV 4 Etude de l'effet inhibiteur sur la patine.....	122
IV 4.1 Effet inhibiteur du bitriazole (BiTA)	122
IV 4.1.1 Voltamétrie cyclique	122
IV 4.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	122
IV 4.1.3 Analyse par DIA (Analyse d'Impédance Différentielle)	125
IV 4.2 Effet inhibiteur du benzotriazole (BTA).....	128
IV 4.2.1 Voltamétrie cyclique	129
IV 4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	132
IV 4.2.3 Analyse par DIA	133
IV 4.3 Efeet inhbiteur du l'aminotriazole (ATA)	133
IV 4.3.1 Voltamétrie cyclique	133
IV 4.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	133
IV 4.3.3 Analyse par DIA	136
IV 5 Conclusion	137

CHAPITRE V : CARACTERISATION ET PROTECTION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

V 1 Rappel bibliographique	140
V 2 Résultats expérimentaux.....	141
V 2.1 Analyse par MEB-EDS	142
V 2.2 Analyse par spectroscopie Raman.....	146
V 2.3 Voltamétrie cyclique et Spectroscopie Raman in situ.....	149
V 3 Etude de l'effet inhibiteur.....	152
V 3.1 Effet inhibiteur sur le bronze recouvert de la patine synthétique.....	152
V 3.1.1 Effet inhibiteur du bitriazole (BiTA).....	152
V 3.1.2 Effet inhibiteur du benzotriazole (BTA)	156
V 3.1.3 Effet inhibiteur de l'aminotriazole (ATA)	159
V 3.1.4 Spectroscopie Raman.	162
V 3.2 Effet inhibiteur aux pièces de monnaies archéologique découvertes au Maroc... 164	
V 4 Discussion	166

VI REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

Les alliages cuivre – étain, appelés communément bronzes, ont été les premiers matériaux métalliques utilisés par l’homme dès l’âge de bronze et ont marqué une grande partie de l’histoire de l’humanité. Les bronzes découverts par les archéologues de nos jours sont généralement recouverts d’une couche de produits de corrosion formés à la surface du substrat dans le milieu d’enfouissement. Cette couche est usuellement appelée la patine. Son aspect esthétique et également l’association avec les objets anciens authentiques lui confèrent une valeur positive comparée aux produits habituels de corrosion comme la rouille sur le fer.

De tels objets archéologiques, enfouis dans le sol ou dans le milieu marin, et qui sont découverts actuellement, ont conservé, plus ou moins bien, leur forme initiale. En effet, la patine a acquis une certaine stabilité avec son milieu, et a spontanément possédé un pouvoir protecteur envers son substrat de bronze.

Des milliers de statues en bronze sont exposées en milieu urbain et sont autant de marques des personnages ou événements historiques d’une ville. Ces statues sont également recouvertes de patine, souvent verte, gris - vert, noire ou brun – rouge.

Or, avec le changement brutal du milieu qui suit la découverte d’objet, ou bien l’augmentation importante de niveau de pollution en milieu urbain de ces derniers décennies provoque une déstabilisation de la patine, puis la dégradation du matériau, voire la destruction de ces objets de notre patrimoine archéologique, historique, culturel, ou industriel.

Aussi importe-t-il de comprendre le processus de formation de la patine, puis de développer des méthodes expérimentales pour caractériser la patine, naturelle ou artificielle, et enfin d’élaborer une méthode de protection efficace en accord avec la déontologie des conservateurs et des restaurateurs de ces objets de bronze muséologiques.

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire se situent dans ce contexte. Pour cette raison, nous allons examiner la corrosion du cuivre dans un milieu pollué pour déterminer le mécanisme de corrosion. En effet, il est souvent considéré que le cuivre, élément majoritaire de bronze, détermine, en grande partie, le processus de la corrosion même si le rôle de l’étain ne peut pas être négligé par son effet protecteur par la formation de l’oxyde d’étain stable. Ensuite, nous tenterons de renforcer la propriété protectrice de la patine elle-même, au lieu de protéger

uniquement le substrat de bronze. L'originalité de notre approche réside sur la caractérisation et la protection de la patine, séparée de son substrat de bronze. Cette démarche s'inscrit dans le cadre plus vaste d'une étude fondamentale en physico-chimie sur l'altération des métaux et des alliages anciens.

Le but de cette recherche est de mettre en évidence d'abord les mécanismes généraux de la corrosion du cuivre dans le milieu marin en présence de polluant sulfure, les moyens de protection anticorrosion, puis les mécanismes de formation de la patine sur un bronze moerne et enfin les moyen de renforcer la stabilité de la patine par inhibiteurs organiques.

Après avoir exposé dans le premier chapitre les différentes techniques et dispositifs expérimentaux utilisés, nous allons élaborer, dans le deuxième chapitre, le mécanisme de la corrosion du cuivre dans un milieu chloruré et aéré en présence d'ions sulfures comme polluants.

Cette étude sera suivie, dans le chapitre trois, de l'examen du pouvoir protecteur d'inhibiteur organique de corrosion. Dans cette optique, nous avons formulé, en collaboration avec le laboratoire de synthèse organique de l'Université de Kénitra, une nouvelle molécule avec un radical thione, qui interagit fortement avec le cuivre.

La mise au point des méthodes de protection de la patine ne peuvent naturellement pas se faire avec des patines archéologiques, car elles sont trop précieuses, mais surtout la structure et la composition varient d'une patine à l'autre du fait de diversité de bronzes eux-mêmes et les conditions d'enfouissement. Il est alors important de posséder une patine dont la propriété physico-chimique soit reproductible. C'est pourquoi, nous avons investi dans la mise au point de la synthèse d'une patine artificielle, représentative de celle formée dans un milieu urbain, dans un délai relativement court. C'est l'objet du chapitre quatre. Le bronze moderne utilisé est de composition Cu-Sn-Pb. La patine formée sera caractérisée par différentes techniques d'analyses et d'identifications structurale et chimique. Dans la dernière partie de ce chapitre, la réactivité électrochimique de la patine isolée de son substrat du bronze sera analysée à l'aide de la microélectrode à cavité. Cette méthode permettra également de tester le pouvoir protecteur d'une nouvelle molécule organique de la famille triazole, et à comparer son effet avec le benzotriazole, molécule connue pour son grand pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion du cuivre et ses alliages en milieu neutre.

Le dernier chapitre sera consacré d'abord à l'analyse et à l'étude chimique et structurale d'une pièce de monnaie romaine, puis à l'étude de l'effet inhibiteur des trois molécules utilisées dans le chapitre précédant sur la patine dans la microélectrode, afin de vérifier son effet protecteur sur trois pièces monnaies romaines. Le traitement des objets s'effectuera en l'immersion dans une solution contenant un des trois inhibiteurs, puis l'effet anticorrosion est vérifié régulièrement. Entre deux examens, les pièces de monnaie restent à l'air sans protection particulière, comme ce sera le cas pour les objets exposés dans des musées archéologiques.

CHAPITRE I

TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Chapitre I : Méthodes et Conditions Expérimentales

L'interface métal solution est un système complexe, particulièrement dans le cas du processus de corrosion en milieu neutre où il existe des réactions hétérogènes en différentes étapes élémentaires faisant intervenir notamment :

- Le transport de matière vers l'interface (convection, migration et diffusion),
- L'adsorption – désorption des espèces qui interviennent directement, indirectement ou, pas du tout aux processus à l'interface électrochimique,
- Le transfert de charge à l'interface métal - solution.
- La formation du film superficiel qui entrave la diffusion ou la migration

Chacune de ces étapes possède sa propre vitesse. Dans le cas de réaction en série, l'étape déterminante est celle du processus le plus lente alors pour des réactions en parallèle, la plus rapide détermine le courant global. Chaque étape étant intimement liée alors que la mesure de courant stationnaire seule ne permet pas de distinguer ces différentes étapes. Il impose donc l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales afin d'élucider le mécanisme réactionnel qui régit la dissolution anodique des matériaux et de déterminer ou d'évaluer correctement la vitesse de corrosion.

Les méthodes électrochimiques appliquées aux études de corrosion sont des mesures indirectes, car le courant global est nul au potentiel libre de corrosion, néanmoins au prix d'un certain nombre d'hypothèse, elles permettent d'évaluer plus ou moins de précision la vitesse de corrosion. Celles utilisées dans ce travail peuvent être classées en deux groupes :

- Les méthodes stationnaires ; tracé des courbes courant potentiel, mesure du courant limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation, la résistance de polarisation, etc...
- Les méthodes transitoires, qui sont plus particulièrement adaptées à l'étude des mécanismes et comprennent notamment la mesure de l'impédance électrochimique.

Nous avons aussi utilisé une des mesures gravimétriques, à savoir la microbalance électrochimique à cristal de quartz (MECQ) qui sera détaillé dans le paragraphe suivant. Cependant même si nous avons essentiellement choisi ces méthodes gravimétriques et électrochimiques pour réaliser cette étude, il nous a paru indispensable d'effectuer des analyses de surface, à l'aide de techniques spectroscopiques. Elles permettent de s'assurer la validité des résultats, et aussi pour la caractérisation des produits de corrosion, des patines de

bronze ainsi que les films d'inhibiteurs formés sur la surface des échantillons. Après avoir exposé la technique de la MECQ, nous aborderons la description des méthodes stationnaires, transitoires, puis les différentes techniques d'analyse de surface utilisées dans ce mémoire.

I 1 Mesures gravimétriques par la Microbalance Electrochimique à Cristal de Quartz (MECQ)

La microbalance à cristal de quartz est utilisée industriellement depuis les années 70 pour mesurer l'épaisseur de matériaux déposés sous vide ou en phase gazeuse. L'utilisation de la microbalance en milieu liquide est plus récente. En effet, il était admis auparavant que la présence d'un liquide à la surface du quartz amortit complètement les oscillations de ce dernier. Au début des années 80, cette hypothèse est démentie par Nomura [1] qui a étudié la dissolution d'une électrode d'argent en milieu aqueux. Les premières applications touchant à l'électrochimie ont été publiées simultanément par Kanazawa et Bruckenstein [2-3]. Cette technique se révèle être un outil de mesure très performant dans l'étude des processus de corrosion et de leurs inhibition [4] ou de dépôts [5] qui se déroulent sur de nombreux matériaux. Cette technique a été améliorée et développée au laboratoire UPR15 du CNRS par l'équipe de Gabrielli et Perrot [6] pour l'adapter en milieu liquide dans l'étude des interfaces électrochimiques, également la méthode dite électro-acoustique où ils ont mis au point une méthode permettant de déterminer l'amortissement de oscillation résonante dans une gamme de fréquences très étroite.

I 1.1 Principe de la méthode

Le principe de la microbalance à quartz repose sur l'effet piézo-électrique mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1881 [7]. Il y a deux types de l'effet piézoélectrique : directe et inverse.

L'effet piézo-électrique direct intervient lorsqu'une contrainte mécanique appliquée à un solide cristallin provoque l'apparition de tension électrique. En effet, la contrainte appliquée provoque une déformation du cristal qui se traduit par une somme des moments dipolaires non nulle ce qui conduit à l'apparition de charges de signes opposés sur les faces du cristal.

L'effet piézo-électrique inverse intervient lorsqu'un champ électrique est appliqué entre le deux faces d'un cristal. Cette contrainte électrique provoque une déformation (en élongation ou en cisaillement) de ce corps.

Les premières utilisations de l'effet piézo-électrique ont eu lieu en 1917 par Langevin et Nicholson pour la production et la détection d'ondes ultrasonores sous marines à l'aide de plaques de quartz [8]. En 1918, Nicholson utilise le quartz pour la première fois comme circuit électrique (Résonateur). La fréquence de cette oscillation est très précises, ce qui a permis des avancées dans le domaine de télécommunications, de la métrologie, de l'horlogerie et dans beaucoup d'autres domaines qui exigent une grande précision de fréquences ou de temps. C'est le cas de la mesure de variation de masse à l'aide de la microbalance à quartz.

Le quartz, d'origine naturelle ou synthétique, est le matériau piézo-électrique le plus connu. Sa formule générale est du type "SiO₂", il cristallise dans un système hexagonal comme l'illustre la figure I-1.

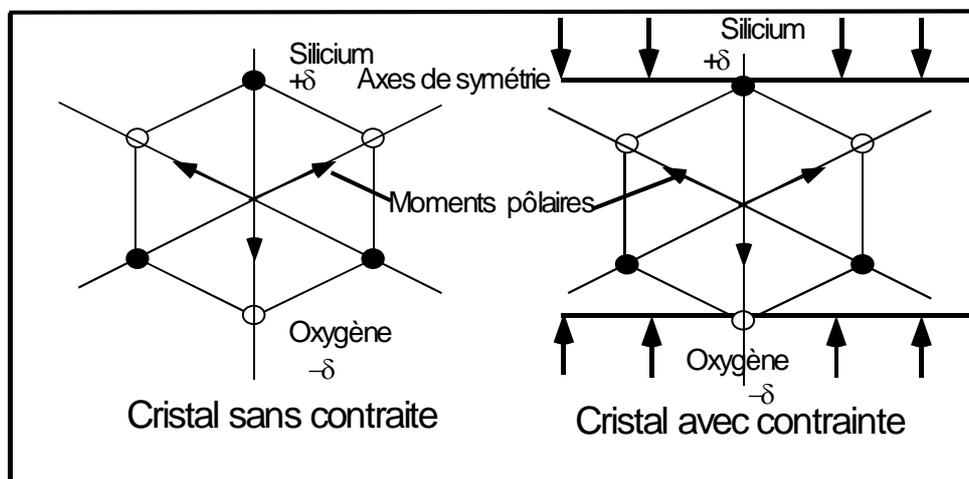


Figure I-1: Schéma de l'apparition piézo-électrique sur le quartz

Il existe d'autres matériaux piézo-électriques comme : le titanate de baryum (TiO₃Ba), le niobate de lithium (LiNbO₃), l'oxyde de zinc ou des polymères (PVF₂). Bien qu'il ne possède pas les coefficients piézo-électrique les plus élevés, le quartz est le matériau le plus utilisé car il est chimiquement inerte, relativement bon marché et présente, de plus, des caractéristiques thermiques intéressantes. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif, le cristal se met à osciller et la fréquence de résonance qui en résulte dépend de la masse déposée à sa surface (ou enlevée de celle-ci) et des interactions avec l'électrolyte.

Sauerbey [9] a montré que la fréquence de résonance f_0 dépend de la masse ajoutée sur une des électrodes de quartz. Un accroissement de masse, dû à la formation d'un dépôt, se traduit par une diminution de la fréquence selon la relation suivante :

$$\Delta f = -K_{th} \Delta m \quad (1)$$

$$K_{th} = -\frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot d \cdot \mu} \quad (2)$$

- Δf : variation de la fréquence du quartz due au dépôt (Hz).
- Δm : variation de masse (g cm^{-2})
- K_{th} : coefficient de sensibilité théorique ($\text{Hz cm}^2 \text{g}^{-1}$).
- f_0 : fréquence de résonance initiale du quartz (Hz).
- A : surface active piézo-électrique (cm^2)
- d : densité du quartz (2.648 g cm^{-3})
- μ : propagation de son dans le quartz ($3.340 \cdot 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$).

Pour une fréquence d'oscillation nominale de 6 MHz, K_{th} vaut $82 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Dans la pratique, la microbalance doit être étalonnée car la valeur du coefficient expérimental peut être différente de la valeur du coefficient théorique, notamment parce que la surface active A est mal définie dans notre montage. Cette calibration s'effectue à l'aide d'un dépôt d'argent ou de cuivre obtenu par voie électrochimique. En supposant que le rendement électrochimique de ces deux réactions est de 100%, la variation de masse Δm est calculée par la loi de Faraday pour une durée déterminée de l'expérience. La microbalance mesure la variation de la fréquence expérimentale Δf . Le coefficient de sensibilité expérimental K_{ex} s'obtient à partir de :

$$K_{ex} = \frac{\Delta f}{\Delta m} \quad (4)$$

Dans notre cas, nous avons calculé ce coefficient à partir d'un dépôt électrochimique de cuivre (Cu_2SO_4 0,5M + H_2SO_4 0,5 M). Selon la série des électrodes de quartz utilisées, ce coefficient est légèrement différent.

I 1.2 Montage expérimental de la microbalance à quartz

Les quartzs utilisés dans cette étude, fournis par la société COPELEC, présentent une fréquence de résonance fondamentale de 6 MHz (avec la coupe AT). Ces lames de quartz présentent une géométrie plane et circulaire. Des électrodes d'or sont déposées sur chacune des faces du quartz par évaporation sous vide. Leur épaisseur est de 200 nm. Une fine couche de chrome interne (1-5 nm) assure la bonne adhésion de l'or sur le quartz. Ces électrodes jouent un rôle double : d'une part, elles permettent de faire osciller le quartz (électrodes excitatrices), et d'autre part, l'une d'elles sert d'électrode de travail pour des applications électrochimiques. Un schéma de l'électrode à quartz est présenté sur la figure II-2.

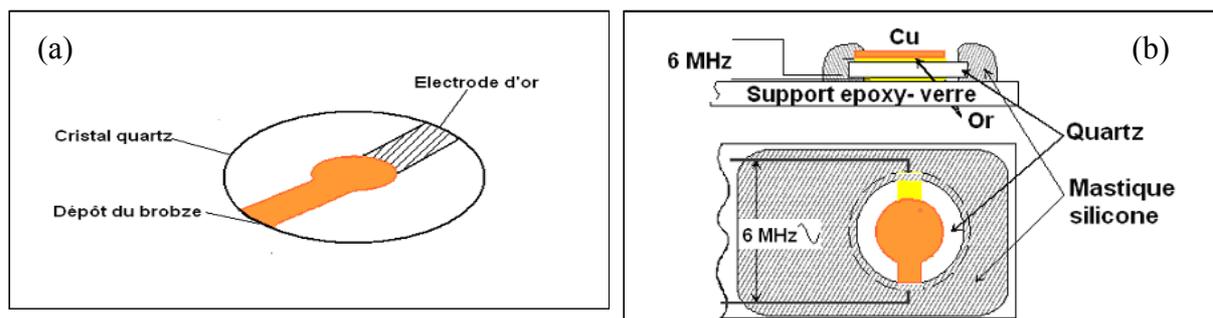


Figure I- 2 : (a) Schéma de l'électrode à quartz, (b) Electrode de quartz montée sur son support

La lame de quartz (figure II-2a) est ensuite montée sur un support en résine époxy muni de pistes de cuivre (figure II-2b) afin de pouvoir le connecter à un circuit électronique d'oscillation. Les contacts électriques entre les électrodes et les pistes de cuivre sont assurés à l'aide d'une laque d'argent. L'électrode d'or extérieure est en contact avec le milieu électrolytique, elle est recouverte du métal que l'on souhaite étudier (cuivre ou bronze dans notre cas). L'autre électrode est isolée de l'électrolyte avec un mastic silicone. Le montage expérimental utilisé est représenté sur la figure I-3 :

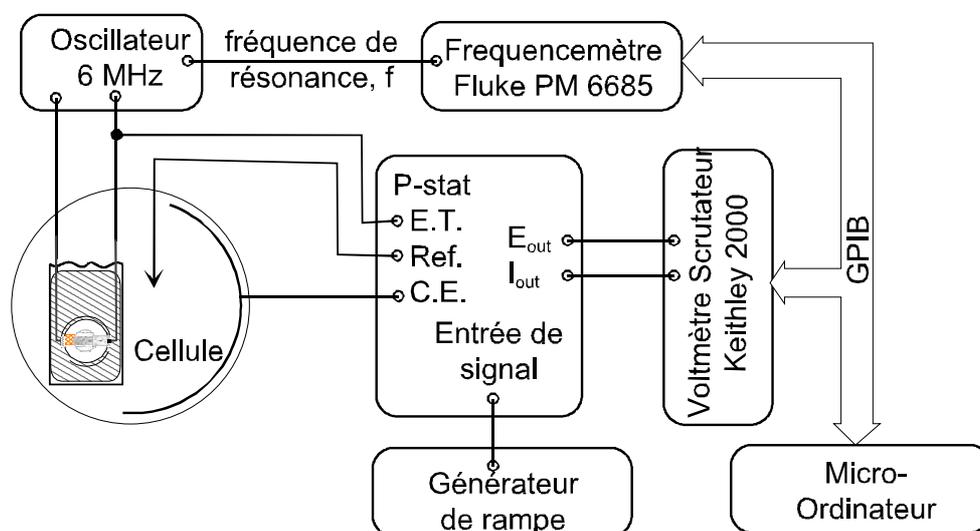


Figure I-3: Schéma de montage expérimental de la microbalance à quartz.

I 2 Méthodes Electrochimiques

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques électrochimiques utilisées dans le présent mémoire.

I 2.1 Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé, en général, choisi à partir de la courbe de polarisation.

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel à un courant imposé (ou circuit ouvert, soit le courant nul). Pour l'étude de corrosion, on choisit généralement le courant global nul, correspondant à la corrosion spontanée. Le potentiel observé est alors appelé le potentiel de corrosion, E_{corr} ou encore le potentiel du circuit ouvert, E_{co} .

Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu agressif, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives. Au contraire, si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique. Le E_{corr} déplace vers des valeurs plus positives. De même, si la réaction de dissolution de matériau de l'électrode forme un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, le E_{corr} deviendra plus positif. C'est l'intérêt principal de cette méthode. Cependant, si une molécule ajoutée dans le milieu accélère l'un des deux processus, le E_{corr} changera également. Aussi, cette méthode, basée uniquement sur la variation de potentiel ne permet pas une analyse infaillible de son effet. D'autres méthodes qui déterminent ou qui estiment la vitesse de corrosion est nécessaire pour l'étude de la corrosion.

I 2.2 Voltamétrie cyclique

Cette technique consiste à imposer entre l'électrode de travail et celle de référence une variation de potentiel $E(t)$ et à enregistrer l'évolution de l'intensité du courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Deux cas de figure sont envisageables :

I 2.2.1 Une variation triangulaire :

Cette variation s'effectue entre un potentiel E_i (potentiel initial) et un potentiel E_f (potentiel intermédiaire) suivie d'un retour au potentiel initial E_i . Les potentiels initial et final sont alors identiques. Les courbes courant – potentiel obtenues sont souvent appelés les voltamogrammes. Le choix des potentiels E_i et E_f se fait de sorte à pouvoir encadrer le phénomène étudié en fonction de l'information recherchée, un ou plusieurs cycles peuvent être tracés. Nous avons utilisé ce mode pour étudier la cinétique électrochimique de la patine à l'aide d'une microélectrode à cavité.

I 2.2.2 Une variation linéaire :

Dans ce cas le potentiel varie également entre deux valeurs E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final) sans retour vers E_i , ce mode sera utilisé dans les présents travaux pour évaluer la vitesse de corrosion de cuivre et du bronze en absence et en présence de différents modes de protection. Les courbes enregistrées dans ce cas sont appelées courbes courant - potentiel, ou courbes de polarisation pour les distinguer des voltammogrammes. La vitesse de corrosion peut être évaluée à partir des courbes courant – potentiel. La courbe de polarisation dépend du type de cinétique mise en jeu, deux cas peuvent se présenter :

i- Cinétique d'activation pure

Lorsque les processus anodique et cathodique, tous les deux sont régis par une cinétique d'activation pure, on assimile la loi de variation à l'équation fondamentale de Butler- Volmer [10] :

$$j = j_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n' \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\beta \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (5)$$

- n, n' : nombre d'électrons mis en jeu dans les réaction, respectivement anodique et cathodique
- j : densité de courant globale correspondant à la surtension η ($A \cdot cm^{-2}$)
- α : coefficient de transfert à l'anode
- β : coefficient de transfert à la cathode
- η : surtension de la corrosion avec $\eta = E - E_{corr}$ (V)
- j_{corr} : densité du courant de corrosion ($A \cdot cm^{-2}$)
- R : constante de gaz ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
- T : température (K)
- F : nombre de faraday ($96500 C \cdot mol^{-1}$)

Quand la surtension est suffisamment grande ($|\eta| \geq 50$ mV), l'un des deux processus domine l'autre et la densité de courant total j du système est déterminée soit par la réaction cathodique soit par la réaction anodique. On peut écrire alors dans le domaine cathodique

$$j = j_{corr} \left[\exp\left(\frac{\beta \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (6)$$

En prenant le logarithme de cette expression :

$$\log(j) = \log(j_{corr}) - \frac{\beta \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \quad (7)$$

$$\text{donc } \eta = -b \cdot \log\left(\frac{j}{j_{\text{corr}}}\right) \quad \text{avec } b = 2.303 \frac{R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \quad (8)$$

Nous obtenons la relation de Tafel qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Le coefficient b est appelé la pente de Tafel. La densité de courant de corrosion j_{corr} est obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers $\eta = 0$ soit $E = E_{\text{corr}}$. La densité de courant peut être déterminée par la branche anodique exactement de la même façon que l'exemple présenté ici. La figure I-4 illustre cette situation.

Erreur ! Liaison incorrecte.

Figure I- 4: Représentation schématique d'une courbe courant - potentiel caractéristique d'une cinétique d'activation pure (cordonnées semi-logarithmique).

ii- Cinétique de diffusion pure pour l'un des deux processus

La figure I-5 est représentative d'un processus électrochimique de corrosion régi où la vitesse de réaction cathodique déterminée complètement par le processus de diffusion. Dans ce cas particulier, la courbe anodique (dissolution du métal) coupe la courbe cathodique (réduction de l'espèce en solution, par exemple de l'oxygène dissous) au niveau du palier de diffusion correspondant à la densité de courant limite de diffusion j_L . La détermination de la vitesse de corrosion est aisée car il y a l'égalité entre la densité de courant limite de diffusion j_L et la densité de courant de corrosion j_{corr} .

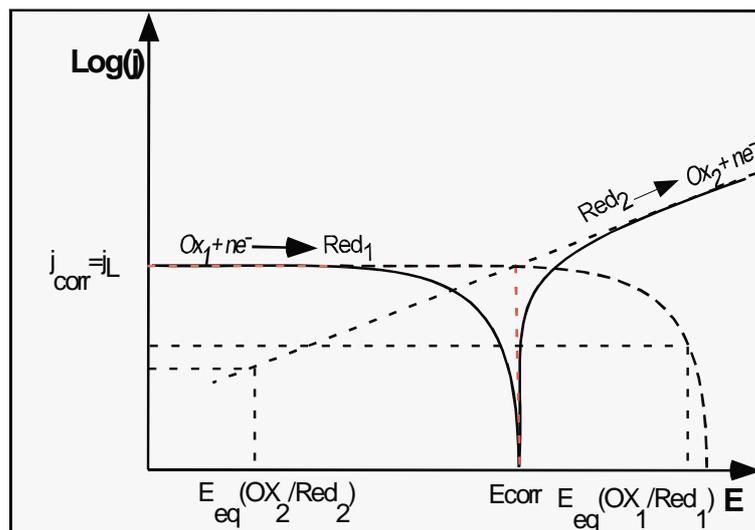


Figure I-5: Représentation schématique du processus de corrosion régi par le processus un de diffusion à la réaction cathodique.

La détermination des densités de courant de corrosion à partir des courbes de polarisation permet une mesure rapide des vitesses instantanées de corrosion. Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion. De plus, sa mise en œuvre est aisée dans le cadre du laboratoire. Cependant, son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques sont purement additif, donc implicitement, les deux processus sont considérés occuper chacune la totalité de la surface. C'est la conséquence due à l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange (Loi de Butler – Volmer), ce qui est inexact puisque la corrosion se déroule dans un système à un processus mixte. En effet, ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde et qui se réduit. Les aires anodiques et cathodiques sont distinctes à un moment donné, et partagent la surface. La partie où chaque réaction se déroule peut varier avec le potentiel lors des mesures de courant - potentiel au voisinage du potentiel de corrosion [Thèse Takenouti].

I 2.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Parmi les différentes méthodes transitoires, la méthode d'impédance est la plus utilisée en corrosion. Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale [11-12] de faible amplitude du potentiel. On superpose une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou du film passif.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charges, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode est un processus très rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t - C_d apparaît en général à des fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou l'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses.

I 2.3.1 Principe de la technique

Le principe de cette technique consiste à superposer en un point de fonctionnement j d'une courbe j - E stationnaire de coordonnées (E_p, j_p) de la fonction continue choisie une perturbation sinusoïdale de faible amplitude afin d'opérer dans des conditions de linéarité.

Comme nous l'avons signalé plus haut, le spectre d'impédance peut être relevé par deux modes différents de régulation de l'interface, potentiostat ou galvanosta.

i- En mode potentiostatique :

$$E(t) = E_p + E(t) \quad (9)$$

La perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega \cdot t) \quad (10)$$

Avec ω la pulsation en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $(2\cdot\pi\cdot f)$ avec f en fréquence en Hz).

La réponse en courant du système sera aussi sinusoïdale, si l'amplitude $|\Delta E|$ est suffisamment petite, mais avec un déphasage φ :

$$\Delta j(t) = |\Delta j| \sin(\omega t + \varphi) \quad (11)$$

φ est le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant. Le schéma suivant représente les signaux $E(t)$ et $I(t)$.

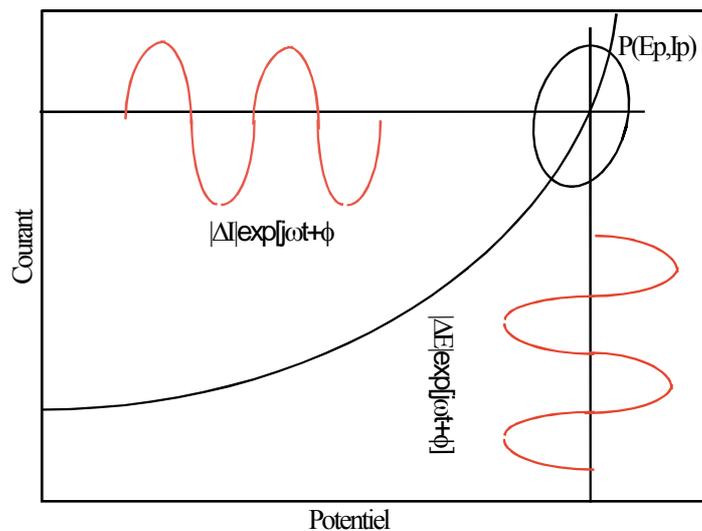


Figure 1-6 : Schéma représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

ii- En mode galvanostatique :

$$j(t) = j_p + \Delta j(t) \quad (12)$$

La perturbation en courant est sous la forme :

$$\Delta j(t) = |\Delta j| \sin(\omega \cdot t) \quad (13)$$

La réponse en potentiel du système est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega \cdot t - \varphi) \quad (14)$$

Le choix du mode de régulation (galvanostatique ou potentiostatique) dépend du système électrochimique à étudier et notamment de la forme de sa courbe courant - potentiel. Dans ce travail, nous avons utilisé en mode potentiostatique. Le potentiel de fonctionnement E_{corr} est mesuré juste avant le début de mesure de l'impédance. Le montage expérimental utilisé basé sur le potentiostat Gamry, ajuste tout au long de mesure, le potentiel correspondant au courant global nul, le potentiel de polarisation est défini comme $E_{\text{oc}} + 0\text{V}$.

A chaque fréquence $f = \omega / (2\pi)$, le rapport des amplitudes $Z = |\Delta E| / |\Delta j|$ et le déphasage φ définissent le module et l'argument de l'impédance $Z(f)$:

$$Z(f) = \frac{\Delta E}{\Delta j} = |Z| \cdot \exp(j \cdot \varphi) = |Z| \cdot [\cos(\varphi) - j \sin(\varphi)] \quad (15)$$

$$Z \text{ peut s'écrire également sous forme : } Z = \text{Re} - j \text{Im} \quad (16)$$

Re et Im désignent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'impédance et sont exprimées en Ω ou $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

iii- Représentation de spectre d'impédance

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

a) Transfert de charge

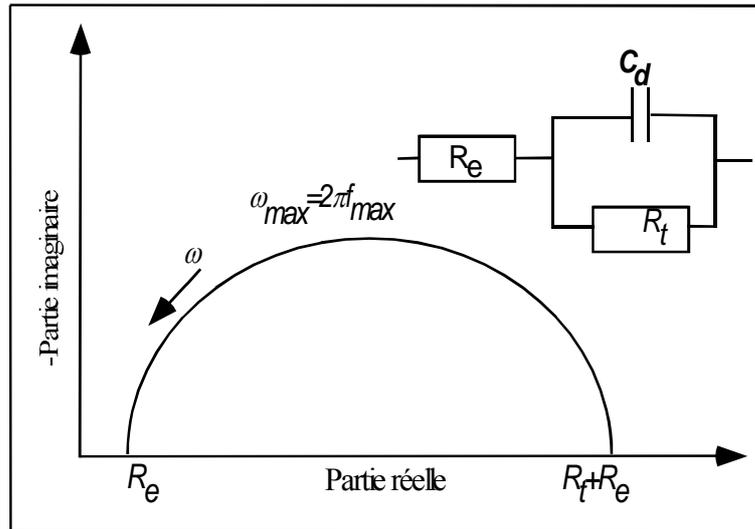


Figure I- 6: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure I-6. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique). En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation, la pente de la courbe courant – potentiel stationnaire au point de fonctionnement (E_p, j_p).

b) Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie

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

$$Z_w = \sigma \cdot (j \cdot \omega)^{-0.5} \text{ avec } \sigma = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2} \left(\frac{1}{D_{ox}^{0.5} \cdot C_{ox,\infty}} + \frac{1}{D_{red}^{0.5} \cdot C_{red,\infty}} \right) \quad (17)$$

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

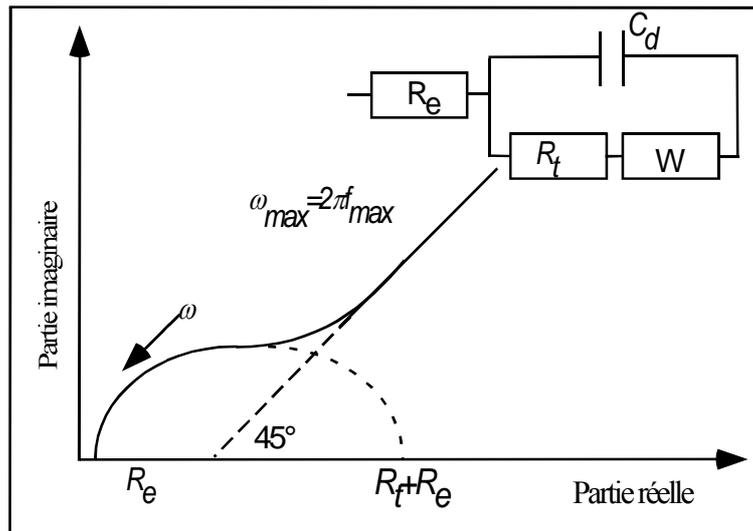


Figure I- 7 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

c) Diffusion dans une couche d'épaisseur finie

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la figure I-6. La limite à hautes fréquences, de cet demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e . Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche à l'axe de réelle. Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation R_p . Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent représenté sur la figure I-8. La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte R_e , la résistance de transfert de charge R_t , la résistance de polarisation R_p et la capacité de double couche C_d .

L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0.731 \cdot \frac{R_D}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_D} \quad (17)$$

τ_D est la constante de temps de diffusion.

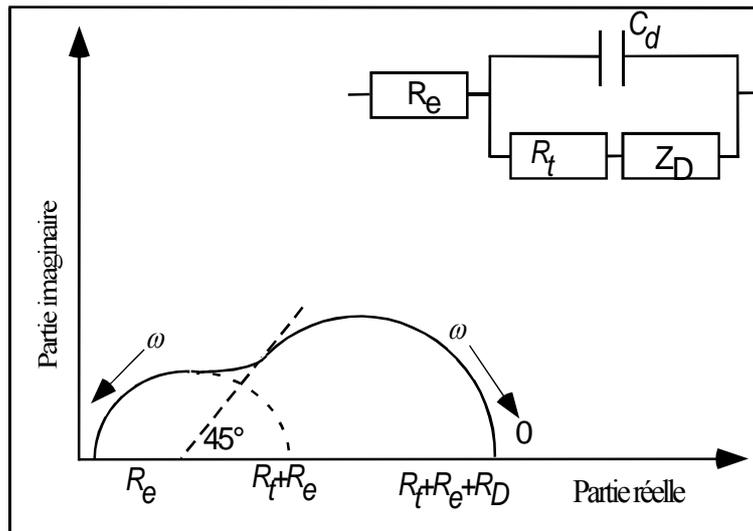


Figure I-8 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

d) Diffusion sphérique

Dans le cas d'une microélectrode le diamètre de l'électrode est très petit par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion, ainsi le modèle de diffusion de Warburg n'est plus valable.

en effet les lignes equi-concentrations ne sont plus parallèles à la surface de la microélectrode, mais plutôt d'une forme hémisphérique comme il est indiqué sur la figure I-9. L'impédance d'un tel système peut être calculée à partir des équations initiales du modèle de Warburg, mais à des conditions limites différentes et l'utilisation devla fonction de Bessel de est plus appropriée comme il à été proposée par Fleischmann [13].

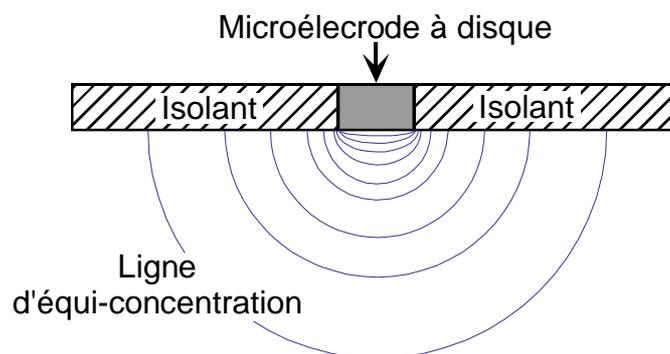


Figure I-9 : Lignes d'équiconcentration au tour d'une microélectrode à disque (schématique)

L'impédance sphérique $Z_{sp}(\omega_0)$ en coordonnées réduites peut être exprimée, elle est reliée par deux relations, au potentiel de demie vague :

$$\tau = \frac{D}{r^2} \omega_0 \quad (18)$$

$$Z(\omega) = \frac{4R \cdot T}{\pi \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot C_0 \cdot D} Z_{sp}(\omega) \quad (19)$$

R, T et F sont successivement la constante de gaz ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), la température absolue (K), et la constante de Faraday (96500 Cmol^{-1}). n , r , C_0 , et D sont le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction, le rayon de la microélectrode, la concentration de l'espèce électroactive, et le coefficient de diffusion.

Dans les systèmes que nous allons étudier, en principe seule la diffusion d'oxygène dissous intervient,



Z_{sp} est donné sous forme de tableau par Fleischmann. Le résultat de calcul pour notre système est représenté sur la figure I-10.

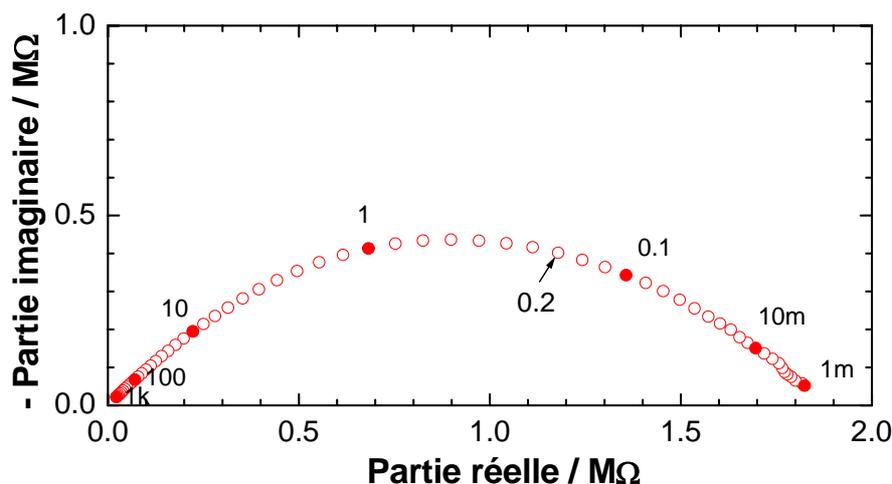


Figure I-10 : Impédance de diffusion sphérique sur le potentiel de demi-vague avec $n = 4$, $T=298 \text{ K}$, $C_0=2.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, and $D=0.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $r=2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Sur la figure I-10, le diagramme d'impédance sphérique montre une forme bien aplatie. En effet la pente en de basses et en hautes fréquences est successivement de 1 et -1. C'est la raison pour la quelle en hautes fréquences ressemble à une diffusion de Warburg. Tandis qu'en basses fréquences le système se comporte différemment.

La constante de temps τ_D est calculée à partir de l'équation 18. Il est d'autant plus grand que le coefficient de diffusion est petit ou si le rayon de l'électrode est faible.

$$\tau_D = \frac{D}{r^2} = 1.28 \text{ s et } f_D = \frac{1}{2\pi\tau_D} = 0.20 \text{ Hz}$$

L'impédance totale de R_t résistance de transfert en parallèle avec la diffusion sphérique (figure I-9) est donnée par l'expression suivante :

$$Z = R_e + \frac{R_t}{\frac{R_t}{R_t + Z_{sp}} + (j \cdot \omega \cdot R_t C_d)^{n_d}} \quad (21)$$

I 3 Méthodes d'Analyse de Surface

Il nous paraît indispensable d'accéder à l'identification de substances constituantes des patines formées sur le bronze. En effet, si les méthodes électrochimiques fournissent d'informations précieuses sur la cinétique électrochimique, les espèces impliquées dans la réaction elle-même ne peuvent être accédées par ces techniques. En revanche, les méthodes spectroscopiques d'analyse de surface permettent souvent de savoir la composition exacte d'un composé recouvrant la surface métallique à l'issue d'un traitement électrochimique ou chimique. En particulier, la composition des produits de corrosion et la forme sous laquelle un inhibiteur organique peut réagir peuvent être identifiées. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé l'analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS) couplé à l'imagerie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman. Nous présentons quelques notions de base de ces techniques, et des cas échantillons, les conditions opératoires employées.

I 3.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'état de surface de l'électrode soumise à différentes conditions a été caractérisé par le microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé dans cette étude, disponible à l'UPR 15, est le Lecia modèle Stereoscan 440 piloté par le logiciel LEO.

Le microscope électronique à balayage en électrons secondaires permet l'observation de la morphologie de surface (répartition et reliefs) avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. En électrons rétrodiffusés, on observe soit la répartition des différentes phases selon leur numéro atomique, soit les reliefs avec un contraste renforcé.

I 3.2 Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS).

Le spectromètre est généralement couplé avec MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les Analyses sont possibles sur échantillons petits ou grands à conditions qu'ils puissent mettre dans l'enceinte de MEB. Ils peuvent être massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Le faisceau pénètre environ 1 μm de profondeur et donc c'est la valeur moyenne du petit volume sous rayonnement électronique. L'EDS utilisé est de la marque PGT (Princeton Gamma-Tech) modèle Spirit avec une diode silicium dopée lithium de type. Prism 2000 (fenêtre en oxyde de béryllium) d'une résolution de 128eV sur la K-alpha du Mn.

I 3.3 Diffraction des Rayons X

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre). Le schéma de montage est représenté sur la figure I-11.

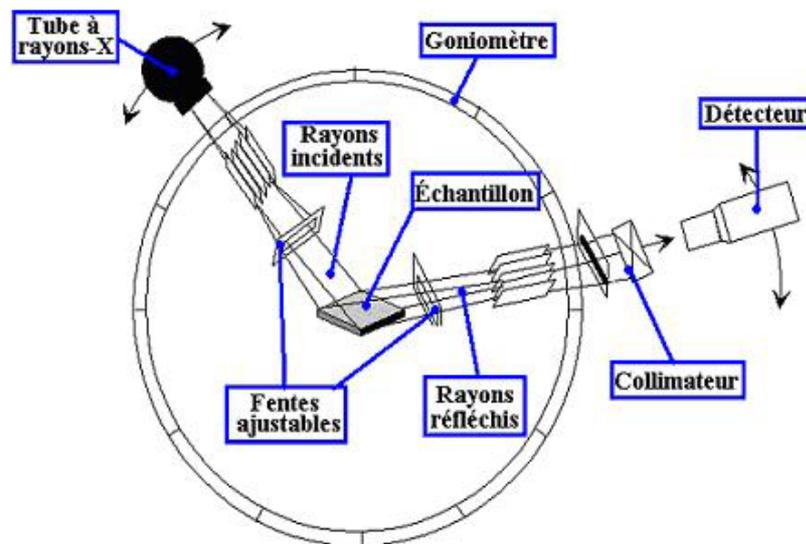


Figure I-11 : Schéma d'un spectromètre de diffusion de Rayon X.

Un tableau (ASTM) donne l'angle de 2θ de chaque composé, alors il faut rechercher, soit manuellement, soit automatiquement, le diagramme obtenu dans les candidats potentiels contenus dans l'échantillon. Quand les échantillons en poudre à analyser sont constitués de plusieurs composés, leur identification devient difficile.

I 3.4 Spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimique que structurales sur l'espèce étudiée. L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel. Il a été découvert théoriquement par Smekal en 1923, et mise en évidence expérimentalement en 1928 par Raman [14]. Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau [15]. Le principe et les informations recueillies sont apparentés à la spectroscopie infrarouge, mais contrairement à cette méthode, la spectroscopie Raman donne la possibilité d'analyses in situ en solution aqueuse. C'est un avantage indéniable pour nos études essentiellement conduites dans ce milieu.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotométrie Raman Dilor modèle Omars 89 et un autre Labram de la société Jobin-Yvon. La lumière excitatrice utilisée dans ce travail provient de deux lasers, le premier est un laser argon Spectra-Physics modèle Stabilite 2013, en particulier avec une raie verte (514,5 nm) dont on fait varier la puissance de 5mW à 100mW. L'autre laser est hélium-néon, Spectra-Physic modèle 127 avec une raie rouge (632,8

nm) dont on fait varier la puissance de 3 mW à 35 mW au cours des analyse ex situ et in situ. La faisceau est focalisé, à un diamètre d'environ $1\mu\text{m}$, sur un échantillon grâce à un microscope optique qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusée. Des objectifs de grossissement 10, 50, 80 ou 100 peuvent être utilisés.

I 4 Conditions expérimentales

Pour les mesures électrochimiques, nous avons utilisé en majorité des cas un équipement Gamry, modèle FAS1. Ce potentiosta – galvanosta permet de mesurer d'un courant de l'ordre de fA (femto-ampère 10^{-15} A) selon le constructeur. Il est donc particulièrement bien adapté pour un système ayant de très grande impédance, comme dans le ca des études de la patine par microélectrode à cavité. Nous avons utilisé d'une part pour tracé de voltamétrie cyclique et d'autre part pour la mesure de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Pour la SEI, le signal alternatif de perturbation est de 10mV efficace avec un balayage de fréquence de 10KHz à 10MHz en raison de 10 points par décade. Les fichiers résultats ainsi obtenus, spécifique au logiciel Gamry sont transformés en format Fracom (logiciel de gestion et de traitement des données développé au laboratoire) pour des traitements numériques des données.

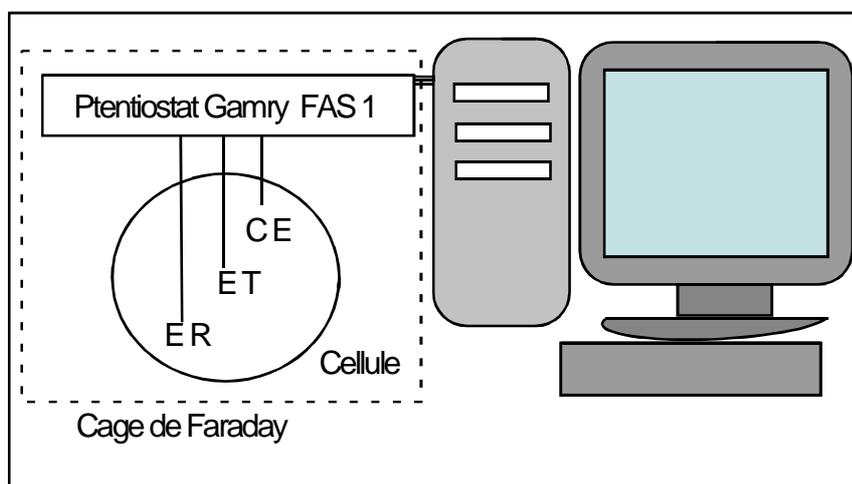


Figure I- 12 : Montage expérimentale Utilisé pour les mesures d'impédance, de voltamétrie et de chronoampérométrie.

La particularité de potentiostat Gamry réside du fait qu'il utilise largement la source électrique d'un ordinateur. En effet, une carte informatique insérée dans l'ordinateur fournit l'énergie nécessaire d'un boîtier électronique exporté. Le boîtier et la cellule électrochimique

sont placés dans une cage de Faraday pour minimiser les bruits électriques ambiants. La figure I-12 montre le montage expérimental.

I 4.1 Traitement informatique

Les spectres d'impédance obtenus sont analysés par deux méthodes différentes. Nous avons, dans la majorité des cas, utilisé l'analyse désormais classique par l'ajustement de paramètres par régression non linéaire avec des modèles par circuit électrique équivalent. Le choix de ce dernier est cependant parfois difficile, notamment pour les spectres obtenus avec microélectrode à cavité. C'est pourquoi, nous avons fait recours à toute nouvelle approche, Differential Impedance Analysis (DIA).

I 4.1.1 Traitement par méthode simplexe

Le programme simplexe a été mis au point par Lestrade au laboratoire UPR 15 dans les années 60, puis transposé à l'environnement PC par Takenouti fin des années 80. Ce programme d'ajustement de paramètre par régression non linéaire par une méthode Simplexe, est fondé par la stratégie de Nedler et Mead [Numerical recipes].

Le programme simplexe est écrit en langage Fortran en raison de manipulations de nombre complexe. Il permet un lissage par une méthode apparentée à celle des moindres carrés non linéaire d'une série de données (x^i, y^i_{exp}) . x^i correspond aux valeurs imposées que l'on fait varier (ici fréquence, fr). y^i_{exp} sont les valeurs mesurées (ici les parties réelle et imaginaires de Z). On considère que les erreurs contenues dans ces deux grandeurs sont indépendantes. Soit $y_i = f(x^i, p_1, \dots, p_s)$, une fonction qui décrit le comportement interfacial des paramètres sous forme vectorielle à dimensions (p_1, \dots, p_s) , on peut calculer y théorique (y^i_t) pour chaque x^i par une fonction adéquate, ici selon le circuit électrique équivalent adopté. Le meilleur ajustement sera celui qui présente l'écart le plus faible entre y expérimental (y^i_{exp}) et y^i calculé sur l'ensemble des points.

$$y^j = f(x^i, p_1, \dots, p_j, p_s) \quad (22)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y^i_t - y^i_{\text{exp}}}{W_i} \right)^2 \quad (23)$$

W_i est une pondération pour chaque point expérimental. On peut définir, en première approche, W_i par l'erreur a priori de mesure. Comme en électrochimie la reproductibilité de mesure de fonction de transfert par l'analyseur de réponse en fréquence est estimée à environ 1 % du module pour chaque point expérimental, il conviendra de définir W_i par :

$$W_i = 0.01 \cdot |Z_i| \quad \text{avec } |Z_i| = \sqrt{Re^2 + Im^2} \quad (24)$$

Où $|Z_i|$ est le module de l'impédance, Re et Im sont respectivement sa partie réelle et sa partie imaginaire. Aussi, le problème se réduit-il à trouver l'ensemble de p_i où χ^2 soit minimum.

La stratégie de Nedler et Mead utilise la méthode dite de « down-hill », c'est-à-dire dans le vecteur à ' j ' dimension, on cherche l'azimut où la pente de la variation de χ^2 entre les deux itérations est la plus grande (en valeur absolue). Le calcul quant à lui utilise un vecteur de ' $j+1$ ' dimension (d'où le nom de simplexe). Parmi ces vecteurs, il y en a un qui donne le χ^2 minimum et l'autre maximum. On élimine le vecteur qui donne χ^2 maximal et on cherche de nouveau vecteur qui donne χ^2 plus petit, de façon itérative. C'est le choix de la recherche plus rapide de minimum par stratégie de la pente la plus abrupt qui donne le nom de « down-hill ». Le calcul aboutisse toujours à trouver un minimum car on ne retient que le vecteur de p donnant la valeur de χ^2 la plus petite à chaque itération. C'est la différence essentielle par rapport au moindre carré non linéaire, où χ^2 peut être plus grand que le jeu de paramètres initiaux. Cependant, il n'est pas sûr que minimum trouvé soit le vrai minimum (qu'on appelle en général minimum global) C'est-à-dire un autre jeu de paramètres qui fournit χ^2 plus petit.

Malheureusement il n'y a pas d'algorithme qui assure la convergence vers le minimum global. Une des solutions pour minimiser le risque de rester dans un minimum local est de rechercher un autre minimum de χ^2 à partir du minimum local trouvé par une séquence de calcul (une série d'itérations) en modifiant p_j dans un large domaine, mais un à un. C'est ce que nous appelons l'étape d'expansion. Ainsi, avant de commencer une nouvelle séquence de calcul, le programme effectue une évaluation préalable des valeurs de p autour de la valeur centrale $p_{j,0}$ définie par :

$$p_j = p_{j,0} \pm (\Delta p_j) \cdot 2^k; k = -4, -3, \dots, 3 \quad (25)$$

On peut constater que le programme utilise un pas serré autour de la valeur centrale pour aller jusqu'à huit fois Δp_j . Ce Δp_j est facteur d'échelle que le programme Simplexe utilise dans la première partie du calcul. En pratique, on utilise plusieurs centaines d'itérations (500 dans notre cas) dans une séquence et trois à cinq expansion si les valeurs initiales de p sont assez proches de l'ensemble recherché. Si la valeur de χ^2 entre les deux séries d'itérations ne diminue plus, on peut considérer que le calcul est bien convergé. Toutefois, malgré cette précaution, les jeux de paramètres obtenus entre les deux expériences similaires changent

énormément, il conviendra alors de réinitialiser les données de p pour recommencer le calcul de Simplexe, qui souvent donne raison à l'intuition d'expérimentateur.

I 4.1.2 Analyse différentiel d'impédance

Afin de modéliser les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons utilisé premièrement un ajustement de paramètres par une méthode de Simplexe. Cependant, quand le diagramme d'impédance obtenu présente une forme fortement aplatie dans le plan, de Nyquist, le choix de circuit électrique équivalent devient incertain. Alors, nous avons utilisé une méthode plus lourde, l'analyse d'impédance différentielle (DIA) [16]. Divers traitements de spectre sont possibles dans cette analyse, mais il est apparu que la présentation $\delta(\hat{P}) - \log(T_f)$ est la plus intéressante pour notre cas. Selon les définitions de [16]. Ici, \hat{P} est le paramètre estimé par l'opérateur local et T_f est la période de signal sinusoïdal ($1/f$).

Le principe de la DIA est le suivante. Autour d'un point de l'impédance (en une seule fréquence), on applique un opérateur dite locale (LOM) qui nous permet d'évaluer la valeur de résistance série R_a connectée à un couple résistance R et capacité C reliés en parallèle comme l'illustre la figure I-13.

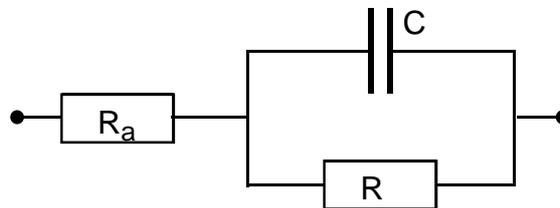


Figure I-13 : Le circuit électrique utilisé par le modèle d'opérateur local (LO).

L'impédance de LOM s'écrit sous la forme suivante :

$$Z_{\text{LOM}}(j \cdot \omega) = R_a + \frac{R}{1 + \omega^2 \cdot T} + j \cdot \frac{\omega \cdot R \cdot T}{1 + \omega^2 \cdot T} \quad (26)$$

Avec R_a , C , R sont les paramètres du LOM et $T = R \cdot C$ (constante de temps effective).

La première étape dans le DIA c'est l'identification des paramètres estimés $\hat{P}_{\text{LOM}}(\omega)$ du LOM à chaque fréquence, \hat{P} dépend de cinq paramètres qui sont : (ω fréquence angulaire ; Re , partie réelle ; Im , partie imaginaire et deux autres termes additionnels, la dérivée de la partie réelle par rapport à la fréquence angulaire et la dérivée de la partie imaginaire par rapport à la fréquence angulaire).

$$\hat{P}_{\text{LOM}}(\omega) = \text{Par. Ident} \left[\omega_i, Re_i, Im_i, \left(\frac{d Re}{d \omega} \right)_i, \left(\frac{d Im}{d \omega} \right)_i \middle| S_{\text{LOM}} \right] \quad (27)$$

Avec S_{LOM} défini comme la structure de LOM

Ensuite, on explore dans tout le domaine de fréquences examiné par glissement de point d'analyse, ω . En général, une interpolation des données expérimentales, par exemple par une fonction « Cubic Spline », permet d'augmenter virtuellement le nombre de points à analyser.

La variation des paramètres du \hat{P}_{LOM} est représenté en fonction de la fréquence par :

$$\hat{P}_{\text{LOM}}(\omega) = F[\log(T_f)] \quad (28)$$

Dans le cas d'une dispersion observée sur les diagrammes temporel, on ajoute la dérivé seconde d'impédance [13]. Elle décrit comme la dérivé des paramètres du LOM par rapport au logarithme de la fréquence angulaire :

$$\frac{\partial \hat{P}_{\text{LOM}}(\omega)}{\partial \lg(\omega)} = F[\lg(T_f)] \quad (29)$$

Le détails de cette méthode est décrit dans l'annexe 1.

I 4.2 Solutions

Dans la première partie (Chapitres 2 et 3) consacrée à l'étude de corrosion du cuivre, nous avons utilisé pour les essais de corrosion, une solution de NaCl 3 % à la température ambiante sans purge de l'oxygène dissous. Dans cette solution, nous avons ajouté Na_2S de concentration en S^{2-} de 1 à 10 ppm pour étudier la pollution industrielle par les ions sulfures en milieu marin. Nous avons ensuite examiné l'effet inhibiteur de certaines molécules organiques.

Pour la deuxième partie de ce mémoire (Chapitres 4 et 5) nous avons utilisé une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ pour la formation de la patine avec et sans chlorures. Ce milieu représente l'électrolyte qui recouvre la surface de statues en bronze exposée dans la zone urbaine et l'ajout de chlorures pour la zone urbano-marine. Comme nous pouvons voir plus loin, les types de patine formée sur ces deux milieux sont suffisamment différents pour analyser de façon plus exhaustive possible dans le cadre du présent mémoire.

Le milieu de corrosion est de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ dont le pH de la solution est amené à 3 par l'ajout de H_2SO_4 . Ce pH est trop petit pour représenter le pluie acide (pH 4

en général), mais cette acidité élevée a permis de faire apparaître certains processus de oxydo - réduction impliquant les composés de patine de façon plus nette.

La réactivité électrochimique et l'effet inhibiteur de certaines substances sur la patine elle-même sont étudiés à l'aide de microélectrode à cavité. Le paragraphe suivant présente cette électrode utilisée dans le cadre du présent mémoire.

I 4.3 Electrodes

Nous avons utilisé deux types d'électrodes : électrode à disque tournant et microélectrode à cavité.

I 4.3.1 Electrode à disque tournant

Nous avons utilisé deux électrodes à disque, en cuivre et en bronze. L'électrode du cuivre est préparé d'un cylindre du cuivre recuit (Goodfellow, 99.99%) de 0.47 cm de diamètre. L'électrode de bronze (Tyssen B3) est préparé à partir du cylindre de 0.78 cm de diamètre. La composition de ce bronze correspond à B66 selon la définition de l'ASTM. Le tableau I-1 donne les résultats d'analyse d'éléments par l'EDS par la moyenne de 10 mesures sur les différents sites.

	Sn	Pb	Ni	Zn	Fe	Sb	Sn	S	P	Si	Al	Mn	Cu
a- %	4.87	4.80	0.730	0.582	0.295	0.088	4.87	0.067	0.046	0.013	0.001	0.0008	Balance
wt- %	7.91	13.6	0.587	0.521	0.226	0.147	7.91	0.029	0.019	0.005	0.004	0.0006	Balance

Tableau I-1 : Composition en éléments du bronze utilisés

La partie latérale du cylindre est recouverte d'une couche de peinture cataphoritique (PGG W975 + G323) pour éviter une infiltration de l'électrolyte, puis le cylindre est enrobé dans une résine époxyde (Buhler, Epoxycure™). Seule la section droite de ce cylindre est en contact avec l'électrolyte, et constitue l'électrode à disque. La surface de l'électrode est poli par papiers émeri jusqu'au grade 1200 sous l'eau courante. Après avoir essuyé par un papier absorbant, l'électrode est transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

I 4.3.2 Micorélectrode à cavité

La figure I-13 représente le schéma général de l'électrode à microcavité. La cavité de forme cylindrique (50 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur) est réalisée par ablation laser sur

un fil de platine préalablement inséré dans un capillaire en verre. Le contact électrique entre le fil de platine et le fil de cuivre reliant au potentiostat est réalisé par la poudre de graphite entassée.

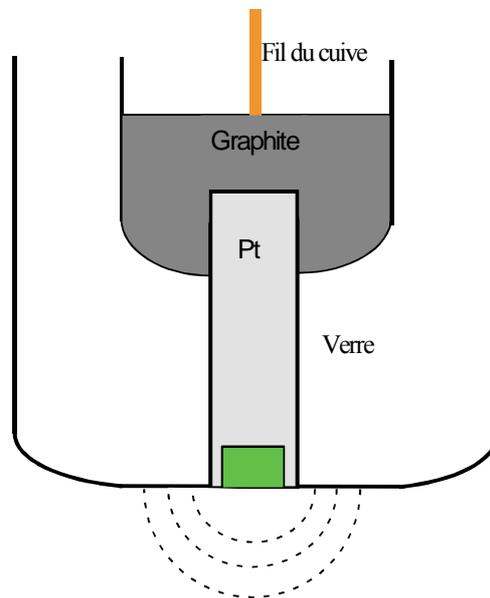


Figure I-14: Schémas de microélectrode à cavité

I 4.3.3 Contre-électrode et électrode de référence

Contre électrode : une toile de platine qui entoure la paroi cylindrique de la cellule d'électrolyse en verre constitue la contre électrode. Sa surface est élevée pour que la chute ohmique soit localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail améliorant ainsi la reproductibilité des mesures.

Électrode de référence : une en calomel saturée en KCl est utilisée comme électrode de référence. Tous les potentiels indiqués dans ce travail sont donnés par rapport à cette électrode.

CHAPITRE II

CORROSION DU CUIVRE DANS NaCl 3 % EN PRESENCE DES SULFURES

CHAPITRE II : CORROSION DU CUIVRE DANS NaCl 3 % EN PRESENCE DES SULFURES

Le cuivre est un élément majeur du bronze, et la patine, tout au moins à sa surface, est constituée en majeure partie de minéraux à base de cuivre. C'est pourquoi, l'étude sur la corrosion du cuivre constitue une partie importante sur la formation de patine. Dans ce chapitre, nous nous sommes alors intéressés à la corrosion du cuivre en milieu chloruré en présence des ions sulfures comme substance polluante.

II 1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans divers domaines industriels, grâce à leurs propriétés intéressantes notamment les conductivités électriques et thermiques élevées, la bonne soudabilité chimique et surtout la bonne tenue à la corrosion. Une résistance élevée à la corrosion des matériaux cuivreux est due d'une part au potentiel d'oxydoréduction élevé et d'autre part à la formation d'un film uniforme et adhérent à leur surface, qui joue le rôle d'une couche barrière et protège le substrat de son environnement. Malgré cette propriété autoprotectrice, ces matériaux peuvent subir une dégradation significative dans différentes conditions. Par exemple, la présence de certains polluants comme les sulfures ou l'ammoniac dans l'eau de mer utilisée dans les circuits de refroidissements compromettent la résistance des alliages cuivreux.

Dans un milieu agressif, la corrosion d'un métal M peut se manifester de deux manières différentes. Le métal dissout sous forme cationique et la surface de métal reste nu ou bien le métal sera recouvert de produit de corrosion résultants des réactions électrochimiques à la surface du contacte entre le matériau et le milieu environnant.



M^{n+} peut être dissout en solution puis formé un sel insoluble avec les anions A^{m-} dans la solution:



Ou bien avec le produit de réduction issu de la réaction (27) :



Deux cas de figure sont envisageables, soit le composé est non soluble, compact et adhère à la surface. Il forme ainsi une couche protectrice, soit la couche formée est poreuse et peu adhérent, l'effet protecteur du film superficiel est faible. Dans le cas du cuivre, deux formes d'oxyde sont susceptibles de se former ; l'oxyde cuivrique CuO et l'oxyde cuivreux Cu₂O.

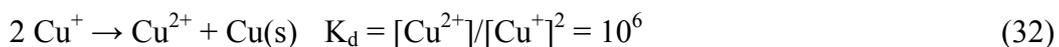
La cinétique de corrosion est en relation étroite avec la formation et la stabilité de ce film. Dès que ce film est détruit (ou ne se forme pas), le cuivre se corrode avec une vitesse appréciable sous forme de corrosion uniforme, soit sous forme localisée telles que piqûres, crevasses, fissures... L'état d'oxydation du cuivre en milieu aqueux dépend du potentiel auquel ce métal se trouve selon les équilibres suivants :



Le potentiel E relatif à ces deux systèmes est déterminé par l'équation de Nernst :

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+] = E_2^\circ + 0,06 \log [x\text{Cu}^+] \quad (31)$$

La comparaison des potentiels des équilibres 29 et 30 indique que Cu⁺ doit se dismuter selon la réaction :



Généralement, cet équilibre est fortement déplacé vers la droite, de telle sorte que, macroscopiquement, l'espèce Cu⁺ se trouve toujours en concentration extrêmement faible, mais jamais nulle en présence du cuivre.

Ainsi, les seules espèces stables sont Cu²⁺ et Cu métal auxquelles correspond l'équilibre suivant :



Dans des conditions exceptionnelles, il est également possible d'obtenir l'ion Cu³⁺ dont le potentiel d'oxydo-réduction du couple Cu³⁺ / Cu²⁺ est de 2,3V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène [17-18].

Le diagramme potentiel – pH, nommé également le diagramme de Pourbaix, tracé à partir des données thermodynamiques à l'équilibre, permet de distinguer différents domaines correspondant à divers comportements du cuivre vis-à-vis de la corrosion : passage en solution du métal, éventuelle passivation quand il est sous forme de précipité peu solubles (hydroxyde ou oxyde), immunité quand il est sous forme métallique Cu(0) [19].

Le diagramme de Pourbaix le plus communément employé pour le cuivre est celui du système Cu-H₂O [20]. D'après ce diagramme (Figure II-1), le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse en absence d'oxygène dissous. Le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu / Cu⁺ est, en effet, plus positif que celui du couple H⁺ / H₂ dans un large domaine de pH.

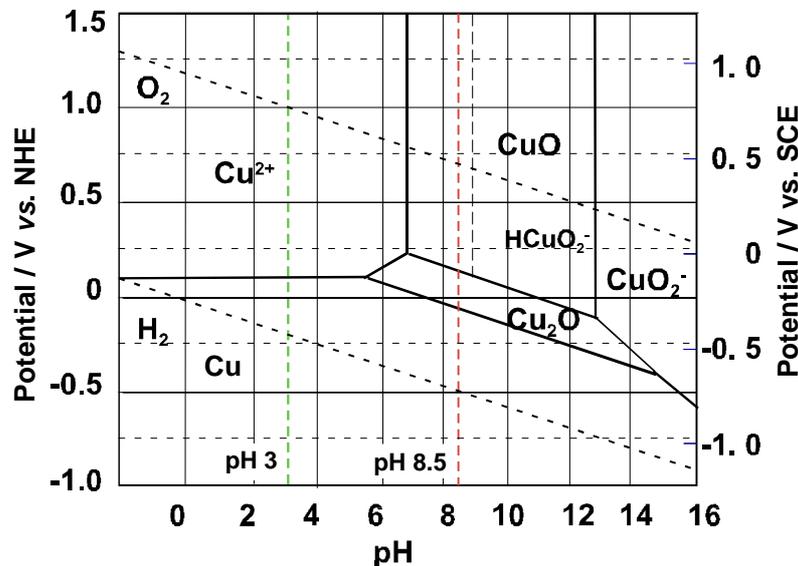


Figure II-1: Diagramme de Pourbaix du système Cu / H₂O.

En revanche, l'oxygène dissous en solution augmente suffisamment le pouvoir oxydant du milieu aqueux et induit la corrosion. Car, le potentiel d'oxydoréduction du couple O₂ / H₂O est plus positif que celui du couple Cu / Cu⁺. Donc, les réactions suivantes auront lieu :



La réaction globale sera alors la formation de l'hydroxyde cuivreux en première étape :



Suivie de la déshydratation pour former le cuprite Cu₂O.



Du point de vue thermodynamique, Cu₂O n'est stable dans le système Cu – H₂O qu'en milieu très faible acide ou en milieu alcalin. La formation de la couche d'oxyde (I) ralentit le phénomène de corrosion, ce film d'oxyde est un film de caractère passif. Les couches passivantes en milieu neutre et alcalin sont constituées soit d'une couche simple d'oxyde de

cuivre (I), soit d'une couche mixte d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique plus ou moins hydratée [21-22] selon le potentiel auquel l'électrode est polarisée. En général, on admet que ce deuxième oxyde ne se forme que sur une couche de Cu_2O d'épaisseur suffisante.

Cette constatation thermodynamique sur des produits de corrosion devra cependant être fortement reconsidérée dans un milieu contenant de chlorure. Les films d'oxydes présentent une certaine stabilité sauf en présence d'agent complexant comme les chlorures ou l'ammoniac. Pour expliquer la stabilité de Cu^+ par formation de CuCl ou CuCl_2^- , Bianchi a tracé les diagrammes E-pH en présence des chlorures Figure II-1a.

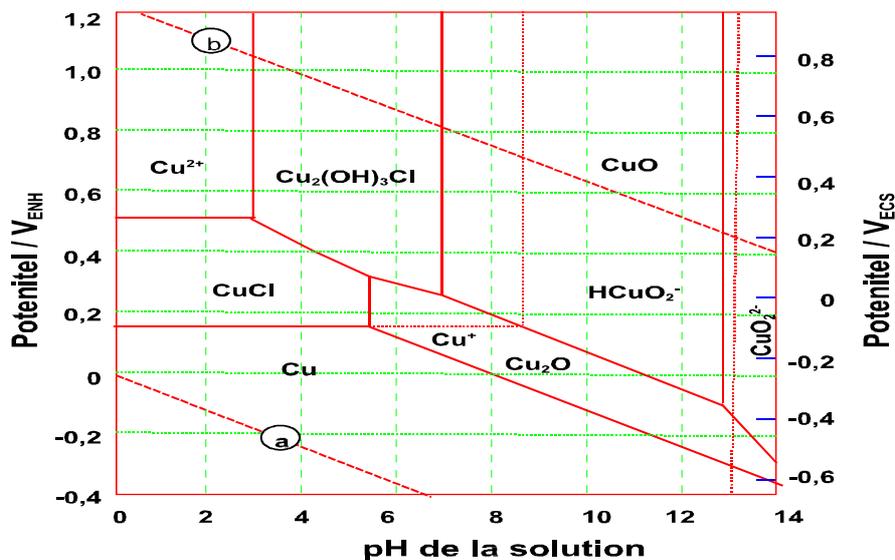


Figure II-1b : Diagramme Bianchi du système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}$ en présence des chlorures à 25° .

Dans un milieu chloruré, la présence de certains polluants, tels que les sulfures ou l'ammoniac [23] compromettent [24-25] les systèmes de refroidissement et entraînent une accélération de la corrosion. Ces ions peuvent parvenir des eaux d'égouts non traitées ou de la décomposition de la matière organique.

Macdonald et col [26-27] ont examiné l'impact des sulfures sur le comportement des alliages Cu-Ni dans l'eau de mer désaérée. Ils ont montré que le sulfure accélère la vitesse de corrosion. Cependant, Syrett et col [28], les mêmes auteurs que les références 26 et 27, ont contredit leur affirmation et conclu que les sulfures ne présentent de danger qu'en présence de l'oxygène. Gudas et Hack [29] ont observé que le Cu-10Ni résiste bien dans l'eau de mer exempte de sulfures, alors que dès la présence de 0.01 ppm d'ions sulfures la corrosion se déroule à une vitesse appréciable.

Les résultats présentés dans la littérature sont contradictoires. Cependant, il est généralement admis que la présence de sulfure déstabilise la couche de produits de corrosion qui protège le substrat cuivreux [30]. Dans un autre travail, les mêmes auteurs ont constaté que la formation du Cu_2S sous forme d'une couche poreuse inhibe la formation du film protecteur du Cu_2O , entraînant ainsi un accroissement de la vitesse de corrosion des alliages du cuivre dans l'eau de mer désaérée. D'autres auteurs [31,32,33] ont montré que la présence des sulfures dans l'eau de mer modifie les propriétés protectrices de la couche de produits de corrosion, et que l'activité électrolytique de cette dernière vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène augmente. Bates et Popplewel [34] ont attribué l'accélération de la vitesse de corrosion de l'alliage Cu-Ni dans l'eau de mer polluée par les sulfures à l'augmentation de la conductivité électronique de la couche de produit de corrosion.

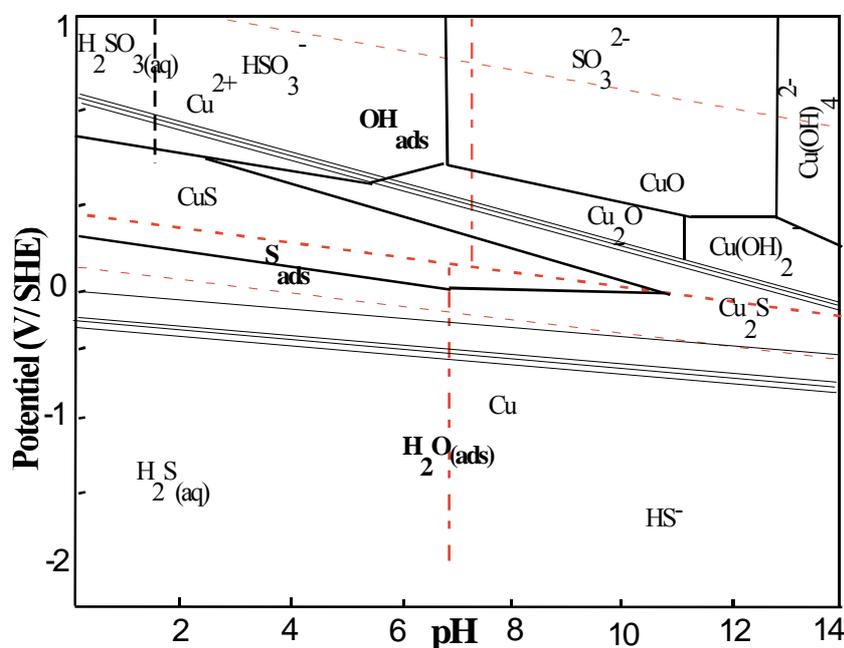


Figure II-2: Diagramme de Pourbaix du système $\text{Cu} / \text{H}_2\text{O} / \text{S}$.

La figure II-2 montre le diagramme potentiel – pH du système $\text{Cu} / \text{H}_2\text{O} / \text{S}$. Dans ce diagramme, l'on considère que H_2O peut être adsorbé sur le Cu et un certain nombre d'équilibres peut se former entre H_2O et H_2S . Dans un milieu acide, le domaine de la stabilité de Cu^{2+} est déplacé à des potentiels beaucoup plus positif. Alors, CuS l'espèce peu soluble devient celle qui recouvre la surface. La lecture simpliste de ce diagramme est donc en faveur de l'effet protecteur des ions sulfures.

Selon Panasenko [35] c'est la formation du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{S})_{\text{ads}}$ ou l'établissement d'une liaison entre le soufre et le métal qui affaiblit les liaisons Cu-O ou Cu-OH, rendant le cuivre

sensible à la corrosion. En milieu désaéré Eiselstein et col [36] proposent un mécanisme où les ions sulfure réagissent avec les ions cuivreux Cu^+ . La diminution de la concentration en ions Cu^+ déplace le potentiel de la réaction anodique (11) vers les valeurs plus négatives.



En milieu aéré et selon les même auteurs, les ions S^{2-} réagissent à la fois avec les ions Cu^+ et l'oxygène. Ceci peut déplacer les branches cathodiques et anodiques de la courbe de polarisation de façon à ce que leurs intersections au potentiel de corrosion se trouvent à un courant élevé.

Il a été montré que les ions Cu^{2+} catalyse la réaction d'oxydation des sulfures dans l'eau de mer aérée [37]. De même la présence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , provenant de la dissolution du fer contenu dans l'alliage, peut transformer les sulfures en soufre [38]. En effet, Kato et col ont constaté aussi que le fer dissous précipite à la surface sous forme d'hydroxyde ferrique qui améliore les propriétés protectrices de la couche de produits de corrosion du fait de sa faible solubilité.

Le mécanisme de corrosion du cuivre en milieu neutre sulfuré sera présenté dans la série de réactions suivantes [34,39] :

En absence d'oxygène dissous, la réaction cathodique conduisant à l'évolution d'hydrogène est la suivante :



Alors qu'en présence d'oxygène, nous avons, comme l'équation (35) plus haut, indique :



En présence des ions sulfures, se déroule la formation d'hydrogénate de sulfure selon la réaction suivante:



Le HS^- ainsi produit se combine avec le cuivre métallique pour former un adsorbat. Cette espèce jouera le rôle de précurseur de la réaction d'oxydation :



Suivi d'une réaction anodique suivante :

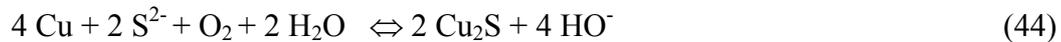


Une réaction de dissolution et celle de recombinaison se dérouleront ensuite :





La réaction globale est la suivante :



En parallèle à cette réaction, il faut introduire la formation d'oxyde du cuivre selon la réaction suivante :



La formation Cu_2S déstabilise le film protecteur formé par le Cu_2O . En même temps, l'adsorption des HS^- sur la surface favorise le processus de corrosion par la réaction de réduction d'hydrogène :



D'autres auteurs [40-41] ont constaté qu'il y a formation du CuS plutôt que Cu_2S et ils ont proposé le mécanisme suivant :



La présence des sulfures catalyse la réaction de réduction d'oxygène.



La somme de la réaction 48 et 49 est :



Par conséquent les réactions 48 et 50 sont affectées par la présence des sulfures.

D'après cette brève synthèse bibliographique, il apparaît que le rôle des ions sulfures reste toujours controversé. Il est probable que la morphologie de la couche formée soit déterminante quant à son efficacité protectrice. Si la couche de Cu_2S ou CuS est compacte, elle possèdera une propriété barrière. La présence des ions sulfures réduira alors la vitesse de corrosion. Au contraire, si le produit de corrosion forme une couche poreuse ou poudreuse, la présence de sulfure va accélérer le processus cathodique conduisant ainsi à l'augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre. Nous allons vérifier cette hypothèse par les expériences présentées dans les deux sous-chapitres suivants, la cinétique de corrosion et la structure et la nature chimique de produits de corrosion.

II 2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce sous-chapitre nous allons présenter les résultats électrochimiques concernant l'effet des sulfures sur la cinétique du cuivre dans une solution de NaCl 3 % aérée.

II 2.1 Comportement du cuivre dans une solution de NaCl 3 % avec sulfures

Nous allons exposer successivement les résultats obtenus par les mesures stationnaires ou quasi-stationnaires (chronopotentiométrique, volatamétries cathodique et anodique), puis les résultats de microbalance à cristal de quartz, et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats d'analyses de surface seront l'objet du sous chapitre suivant.

II 2.1.1 Potentiel du circuit ouvert en présence des sulfures

La figure II-3 représente la variation du potentiel en fonction du temps d'une électrode du cuivre dans une solution de NaCl 3 % en absence et en présence des ions sulfures.

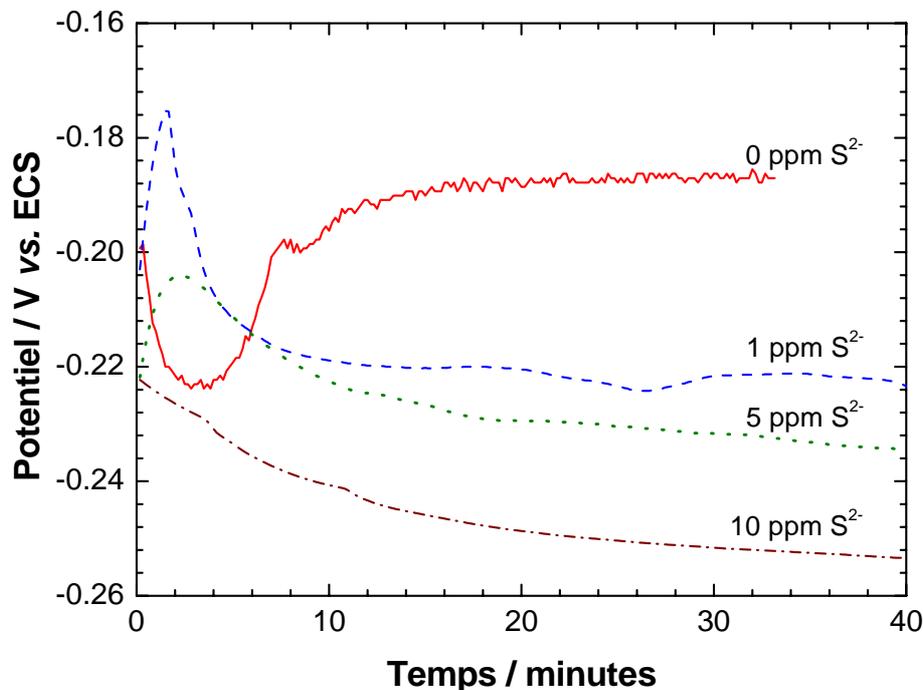


Figure II-3: Variation du potentiel du circuit ouvert du cuivre dans NaCl 3 % en présence de différentes concentrations de ion S²⁻.

En absence des ions S²⁻, E_{corr} se déplace, vers des valeurs plus négatives pendant quelques minutes, ensuite il devient plus positif pendant les premières 20 minutes. La variation juste après l'immersion de l'électrode peut être expliquée par la dissolution de la couche d'oxyde native, c'est-à-dire celle formée pendant le transfert de l'électrode entre le polissage et la cellule électrochimique. La variation ultérieure, le déplacement de potentiel vers des valeurs

plus positives, est souvent associée à la formation d'un film protecteur à la surface. Après cette période transitoire, E_{corr} devient stable.

En présence des sulfures, le potentiel de corrosion se déplace au contraire, vers des valeurs positives initialement ensuite vers des valeurs plus négatives. Pour l'état stationnaire, E_{corr} est globalement plus négatif quand la concentration en sulfures augmente. Cependant, nous constatons que l'effet des sulfures est faible. En effet, E_{corr} varie seulement de 20 mV quand la concentration des ions sulfures passe de 0 à 10 ppm.

II 2.1.2 Courbes de polarisation cathodiques et anodiques

i- Domaine cathodique

La variation de E_{corr} n'indique pas directement la modification de la cinétique électrochimique, mais ce potentiel est défini par l'égalité de la vitesse de réaction cathodique et anodique. C'est pourquoi nous allons examiner séparément la cinétique de chacune des réactions.

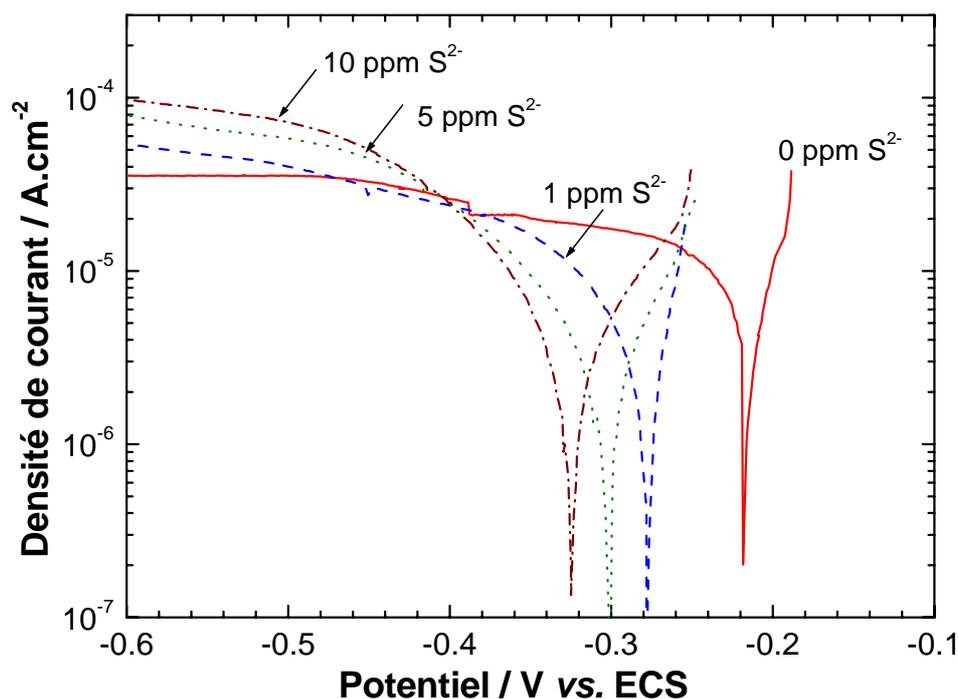


Figure II-4: Courbes de polarisation cathodique du cuivre dans NaCl 3 % + x [S²⁻].

La Figure II-4 montre l'effet des sulfures sur le courant cathodique. L'ajout des sulfures entraîne un déplacement du potentiel E_{corr} vers des valeurs plus négatives. De plus pour des potentiels plus négatifs, nous constatons une augmentation de la densité du courant et une diminution de la pente de Tafel pour des potentiels inférieurs à -0.4 V. Cette pente est, en

revanche, indépendante de concentrations en S^{2-} . En absence des sulfures, apparaît un palier de courant. La valeur de $30\mu A.cm^{-2}$ observée ici est au moins dix fois trop faible pour être attribuée au courant limite de diffusion d'oxygène dissous. Le film de produit de corrosion formé à la surface, constitué probablement de Cu_2O (ou $CuOH$) est de nature poreux vis-à-vis de l'oxygène. Le processus de diffusion se déroule donc en deux étapes [42], dans la solution électrolytique puis et dans la couche superficielle. La couche de diffusion effective est donc beaucoup plus épaisse que celle prévue par la loi hydrodynamique. Pour des densités du courant entre -0.5 et -0.6, les pentes de Tafel calculées respectivement en absence et en présence des sulfures sont 3.88 et 0.77 $V.dec^{-1}$, la diminution de pente sera, sans doute, due à la réaction d'évolution d'hydrogène catalysé par la présence des sulfures selon l'équation (46). Les valeurs extraites de ces courbes sont représentées dans tableau II-1.

Tableau II-1: Paramètres des courbes de polarisation cathodiques du cuivre dans NaCl 3 % +x [S²⁻].

[S ²⁻] (ppm)	0	1	5	10
E_{corr} (V _{ECS})	-0.215	-0.276	-0.302	-0.324
j_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	15	3.51	3.77	5.20

La densité de courant de corrosion diminue globalement par l'ajout des ions sulfures. La couche de produits de corrosion formée pourrait entraver la diffusion de l'oxygène dissous même à des potentiels proche de E_{corr} .

ii- Domaine anodique

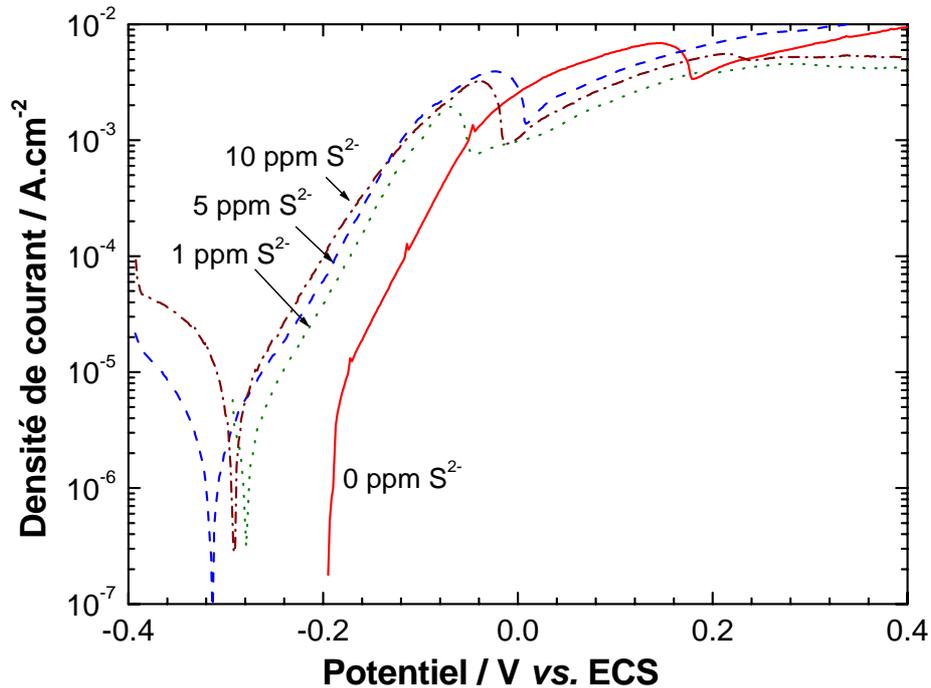


Figure II-5: Courbes de polarisation cathodique du cuivre dans NaCl 3 % + x [S²⁻].

La figure II-5 montre la variation des branches anodiques en fonction de la concentration des ions sulfures. L'addition de sulfures entraîne le déplacement de courbes voltamétrique vers des valeurs plus négatives tout en conservant l'allure de courbe. La densité de courant augmente donc par l'addition de sulfures pour un potentiel donné au voisinage de E_{corr} . On note aussi l'apparition d'un pic d'activation correspondant à la dissolution du cuivre en ions cuivreux [29-33-43] vers 0.1V en absence des ions sulfures et à -0.1, -0,07V, et 0.0V pour 1, 5, 10 ppm en S²⁻. La figure II-2 permet de conclure que l'augmentation de la concentration en S²⁻ déplace le domaine de stabilité de Cu₂O vers des valeurs plus négatives en milieu faiblement alcalin.

La densité du courant de corrosion évaluée avec les données de la figure II-5 passe de 9 à 3 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ quand la teneur en sulfures passe de 0 à 10 ppm. Cette diminution est probablement due, comme nous avons signalé dans le paragraphe précédent, à la formation du Cu₂S ou CuS de couleur noir [23-39-44] sur la surface d'électrode, ce qui ralentit relativement la dissolution du cuivre, ce résultat est en accord avec l'équation 31. La densité du courant du pic est dans tous les cas égale 5 mA.cm⁻².

Les valeurs de E_{corr} et j_{corr} sont calculées par une régression non linéaire. Par exemple, les résultats de calcul avec l'équation de Stern-Geary sont donnés sur la figure II-6. Les courbes expérimentales et calculées sont en bon accord.

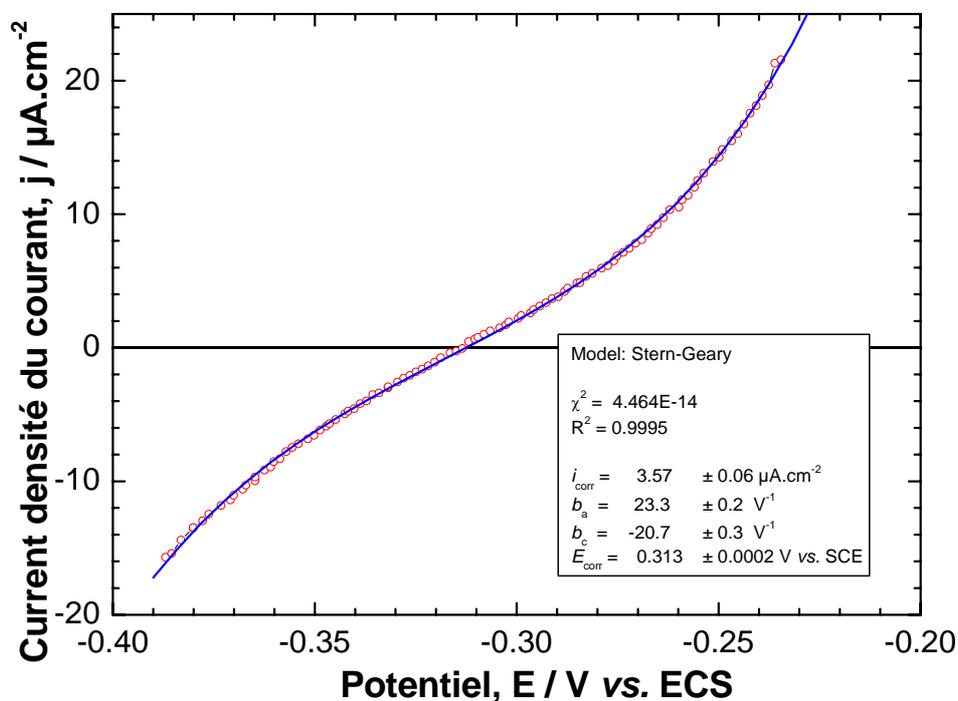


Figure II-6: Comparaison des données expérimentales des courbes E-j avec les résultats de la régression linéaire selon l'équation de Stern-Geary : Cuivre / NaCl 3 % + 1 ppm S^{2-} .

Les valeurs de E_{corr} et j_{corr} calculées pour la branche cathodique et anodique sont présentées dans le tableau II-2.

$[S^{2-}]$ (ppm)	0	1	5	10
E_{corr} (V _{ECS})	-0.189	-0.313	-0.279	-0.288
j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	8.96	3.57	3.34	3

Tableau II-2: Paramètres des courbes de polarisation anodiques du cuivre dans NaCl 3 % + x $[S^{2-}]$.

Nous constatons une différence significative entre les valeurs de j_{corr} évaluées à partir des branches cathodiques et anodiques, en absence de sulfure. Cet écart est probablement dû au fait que même une faible polarisation dans le domaine anodique peut conduire à une déstabilisation de la couche de produits de corrosion à la surface. La polarisation cathodique peut avoir une conséquence plus faible. Nous considérons alors que les résultats pour la densité de courant de corrosion issus de la branche anodique sont plus fiables.

Toutefois, dans les deux cas, les résultats de voltamétrie indiquent que l'addition de Na_2S dans NaCl 3% fait diminuer la vitesse de corrosion du cuivre. La loi de Stern – Geary est établie avec un certain nombre d'hypothèse, notamment, que les courants cathodique et anodique suivent tous les deux la loi de Tafel, et les deux courants sont additifs.

II 2.1.3 Mesure gravimétrique

Cette étude est réalisée à l'aide de la microbalance à cristal de quartz sur du cuivre déposé par voie électrolytique comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent. D'abord nous allons suivre la variation de masse due à la corrosion et à la formation du film, ensuite la quantité du film formée sera évaluée par la réduction cathodique dans un milieu peu agressif.

i- Corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence des sulfures.

La figure II-7 représente la variation de la masse de l'électrode en fonction du temps d'immersion en circuit ouvert dans une solution aérée de NaCl 3 % en présence de différentes concentrations en ions sulfures.

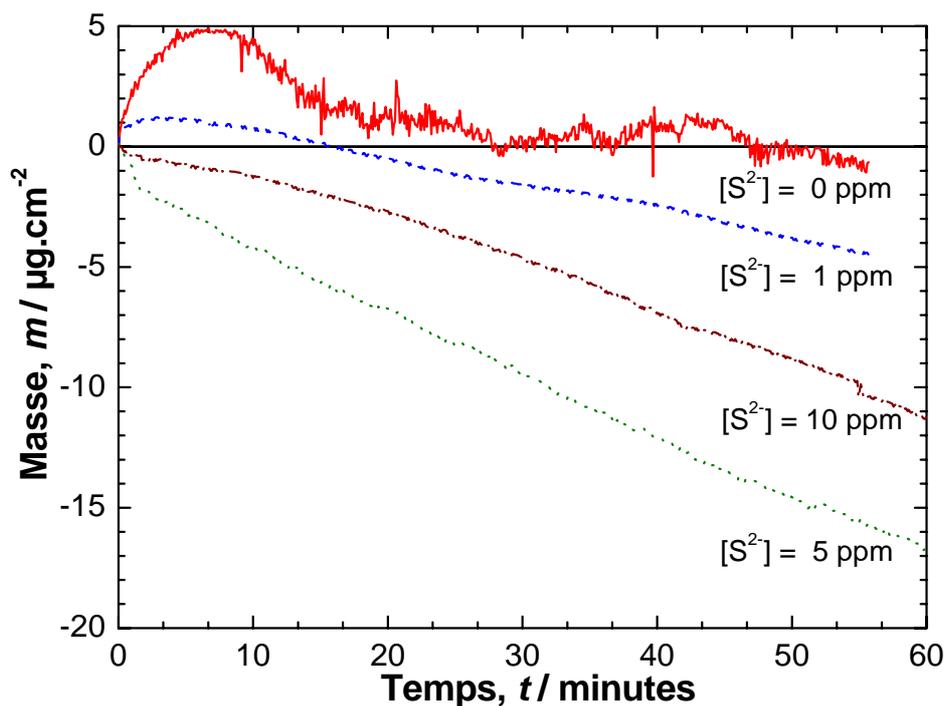


Figure II-7: Evolution de la masse de l'électrode du cuivre dans NaCl 3 % + x $[\text{S}^{2-}]$.

Pour les concentrations de 0 et 1ppm, nous observons au début de l'immersion un gain de masse puis elle diminue. En revanche, pour une concentration de 5ppm en ions sulfures, nous assistons à une perte immédiate de masse dès l'immersion. Quelque soit la concentration en S^{2-} , au-delà de 15 minutes d'immersion, la perte de masse est presque linéaire avec le temps.

La vitesse de perte de masse dm/dt a été évaluée pour chaque courbe par une régression linéaire et pour le temps d'immersion supérieur à 15 minutes. En considérant que le cuivre se dissout en ions cuivreux ($z = 1$), et en appliquant la loi de Faraday, on obtient :

$$j_{\text{corr}} = \left(\frac{dm}{dt} \right) \frac{zF}{M_{\text{Cu}}} \quad (51)$$

M_{Cu} représente la masse atomique du cuivre (=63.5g). Nous obtenons les résultats représentés dans le Tableau II-3.

$[S^{2-}]$ (ppm)	0	1	5	10
dm/dt (ng.cm ⁻²)	0.601±0.035	1.70 ±0.01	4.18 ±0.01	3.51 ±0.01
j_{corr} (μA.cm ⁻²)	0.913±0.053	2.58V 0.02	4.18 ±0.01	5.33 ±0.01

Tableau II-3: Paramètres extraits des résultats de MECQ du cuivre dans NaCl 3 % + x [S²⁻].

ii- Etude du film formé dans une solution tampon

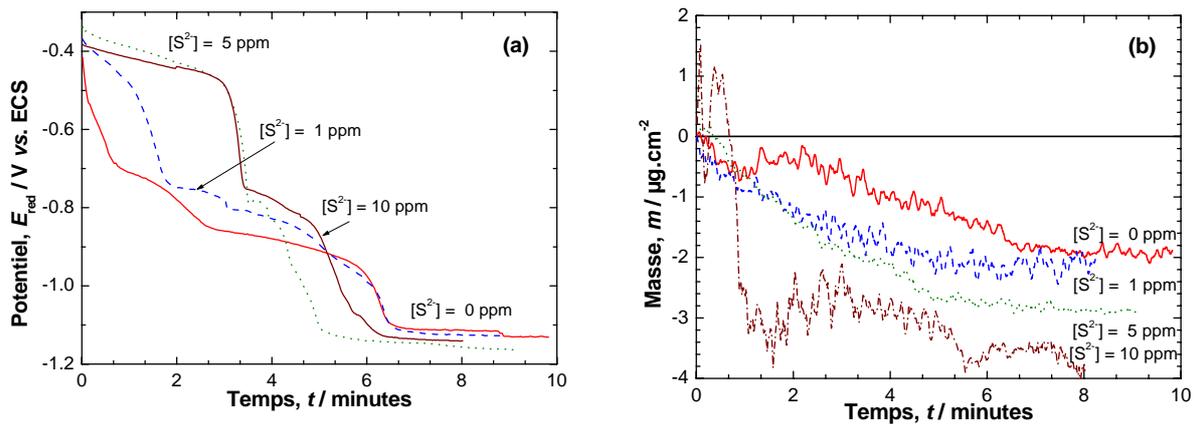


Figure II-8: Variation en fonction du temps lors de la réduction galvanostatique. (a) du potentiel, (b) la masse.

Nous avons réalisé une réduction cathodique du film formé pour évaluer sa composition. A la fin des expériences présentées ci-dessus, les électrodes sont transférées rapidement dans une solution de 0.01M Na₂B₄O₇ + 0.01 M H₃BO₃ désoxygénée par barbotage d'azote pour éviter la réduction d'oxygène dissous en solution [45]. La densité de courant de réduction est fixée à -35μA.cm⁻² après quelques expériences préliminaires.

La figure II-8 représente la variation de masse lors des courbes de réduction. En absence de sulfure, un seul palier, à environ -0,76V, est observé correspondant à la réduction du Cu₂O au Cu [44] selon la réaction suivant :



En présence des sulfures, en plus du palier précédent, un autre arrêt de potentiel est observé entre -0.4 et -0.5 V. Ce palier est probablement dû à la réduction du Cu_2S (cf. Figure II-2). La diminution de la masse figure II-8b est due à la réduction de produits de corrosion accumulés à la surface. Le tableau II-4 résume les valeurs obtenues de la masse et du potentiel ainsi que le temps de réduction correspondant à chaque palier.

[S ²⁻] ppm	Premier palier			Deuxième palier		
	E V _{ECS}	t s	Δm μg.cm ⁻²	E V _{ECS}	t s	Δm μg.cm ⁻²
0	-	-	-	-0.76	293	-1.01
1	-0.46	86	-1.4	-0.8	294	-2.26
5	-0.41	200	-2.1	-0.8	269	-2.54
10	-0.4	196	-2.6	-0.8	320	-2.77

Tableau II-4: Résumé des différents paramètres calculés à partir de la figure II-8.

La longueur du palier représente la durée de réduction et permet de calculer la quantité d'électricité mise en jeu lors de chaque réaction de réduction selon l'expression :

$$Q = \int j \, dt = j\Delta t \quad (53)$$

Δt : est déterminé par l'intervalle de temps de chaque palier défini par la densité de courant au demi-palier lors de la transition.

j : est l'intensité du courant cathodique appliqué.

Nous observons que la variation de masse Δm augmente en valeur absolue lorsque la concentration en sulfures croît. Avec Q et Δm , nous avons calculé la masse apparente M_{ap} selon la loi de Faraday :

$$M_{\text{ap}} = \frac{\Delta m \cdot F}{Q} \quad (54)$$

Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau suivant :

[S ²⁻] ppm	Premier palier			Deuxième palier		
	Q mC.cm ⁻²	m μg.cm ⁻²	M _{ap} g.eq	Q mC.cm ⁻²	Δm μg.cm ⁻²	M _{ap} g.eq
0	-	-	-		-1.01	5.2
1	-5.6	-1.40	23.9	-19.1	-2.26	11.2
5	-12.8	-2.10	15.8	-17.2	-2.54	14.1
10	-12.5	-2.60	19.4	-20.4	-2.77	12.9

*Tableau II-5 : Résumé de la masse équivalente apparente calculée
à partir des données du tableau II-4.*

La valeur théorique de M_{ap} pour la réduction du Cu₂S est égale 16. Or, les valeurs calculées pour le premier palier sont plus grandes que cette valeur théorique, le premier palier peut être attribué à la réduction de Cu₂S ou bien une partie sous forme de Cu(SH). Le potentiel du second palier correspond approximativement à la réduction du Cu₂O ou du Cu(OH). Les valeurs de M_{ap} pour le deuxième palier semble indiquer que c'est plutôt le mélange de Cu₂O et Cu(OH) qui recouvre la surface du cuivre.

II 2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour évaluer le courant de corrosion. Les mesures d'impédance sont réalisées dans un domaine de fréquence variant de 10 KHz à 10 mHz après une heure de maintien au potentiel du circuit ouvert.

i- Effet de la concentration des sulfures

La figure II-9 représente les diagrammes d'impédances représentées dans le plan de Nyquist d'une électrode du cuivre immergée dans une solution aérée de NaCl 3 % à différentes concentrations en sulfures.

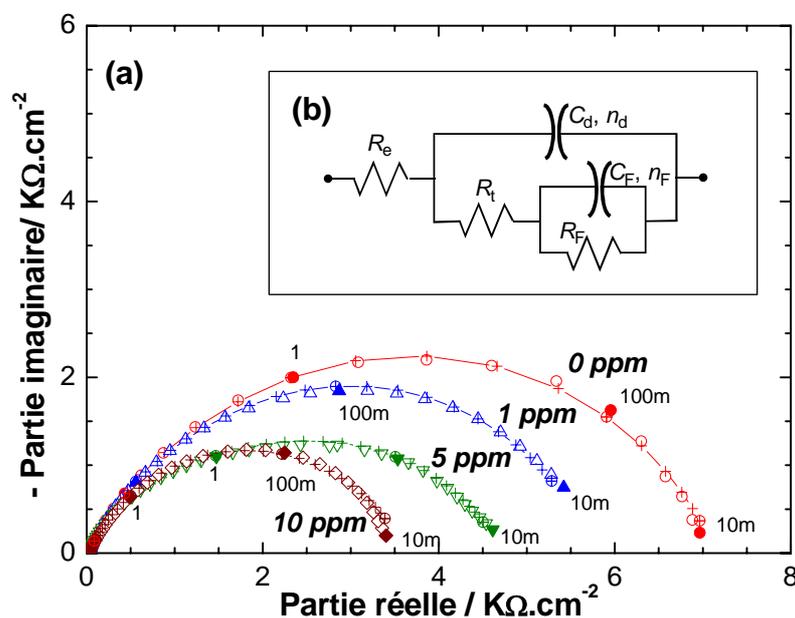


Figure II-9: (a) Diagramme d'impédance du cuivre dans NaCl 3 % +x [S²⁻] après 1h de maintien au potentiel du circuit ouvert ; (b).Circuit équivalent 2RC.

L'addition des sulfures entraîne une diminution notable de la résistance de polarisation, la limite à basses fréquences de l'impédance. Cette résistance passe de 7 k $\Omega \cdot cm^2$ en absence de sulfure à 3.8 k $\Omega \cdot cm^2$ pour une concentration de 10 ppm

Bien que ces diagrammes ne représentent qu'une seule boucle asymétrique, l'introduction d'une deuxième constante de temps est nécessaire pour modéliser convenablement ces résultats sans écarts systématiques entre les spectres calculés et expérimentaux. Alors nous avons opté pour le circuit électrique équivalent illustré sur la figure II-9b. nous l'appelons 2RC. L'origine des différentes composantes de ce circuit est attribuée à :

R_e : résistance d'électrolyte,

R_t : résistance de transfert de charge, qui est directement liée à la vitesse de corrosion

C_d, n_d : capacité de double couche avec un coefficient représentant l'allure aplatie dans le diagramme de Nyquist,

R_F, C_F, n_F : impédance faradique qui se manifeste sous forme capacitive.

Les valeurs de ces paramètres sont évaluées par un programme d'ajustement de paramètres par une méthode de simplexe décrit dans le chapitre I. Les résultats d'ajustement par le circuit 2RC sont superposés sur les spectres expérimentaux sur la figure II-9a avec le symbole (+).

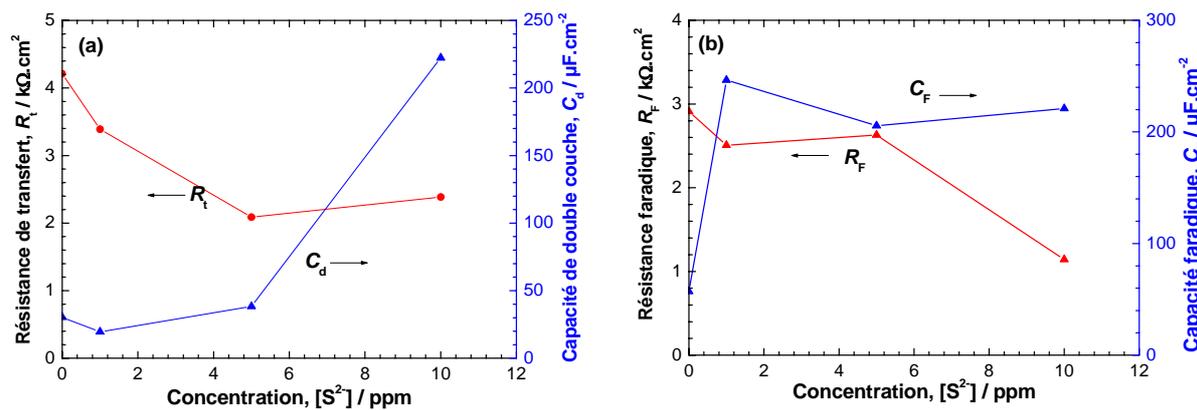


Figure II-10: Résistances et capacités calculées par ajustements de paramètres des spectres présentés sur la figure II-9.

La figure II-10a représente la variation des paramètres associées à la boucle en hautes fréquences, la valeur de R_t diminue avec la teneur en ions sulfures ; elle passe de $4 k\Omega \cdot cm^2$ en absence de sulfure à $2 K\Omega \cdot cm^2$ pour une concentration de 10 ppm. Cette variation de R_t confirme que les ions sulfures augmentent la vitesse de corrosion . En même temps, les valeurs de C_d passent de 30 à $220 \mu F \cdot cm^2$ quand la concentration des ions sulfures change de 0 à 10 ppm. Cette augmentation de C_d peut être expliquée par une accumulation de produits de corrosion à la surface. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par MECQ présenté dans le paragraphe précédent. Rappelons que le Cu_2S est conducteur électronique, donc sa présence conduit à l'accroissement de la valeur de C_d . En revanche, pour Cu_2O , comme cette espèce est isolante, la valeur C_d pour une solution sans sulfures reste relativement faible.

La figure II-10b présente la variation de R_F et C_F extraites de la boucle en basses fréquences. La somme de valeurs de R_t et R_F est égale à la valeur de la résistance de polarisation correspondant à la pente des courbes courant - potentiel. Par conséquent, R_F est déterminé à la fois par le courant anodique et correspond à la dissolution du métal et la formation du film d'oxyde et par le courant cathodique. La diminution de R_F quand la concentration des sulfures

augmente indique une accélération du courant d'oxydoréduction par la présence accrue des produits de corrosion à la surface. Alors l'augmentation de C_F est en accord avec l'accumulation des produits de corrosion à la surface d'électrode.

ii- Effet du temps d'immersion

Nous allons étudier maintenant l'effet du temps d'immersion sur la cinétique de la corrosion du cuivre en milieu chloruré en présence de 1 ppm des ions sulfures. En effet, les résultats présentés dans le paragraphe précédent montrent que l'ajout d'une concentration de 1 ppm suffit pour modifier, de façon significative, le spectre d'impédance électrochimique.

La figure II-11 représente les diagrammes d'impédance obtenus à différents temps immersion pour une électrode du cuivre dans une solution de NaCl 3 % en présence de 1 ppm en ions sulfures.

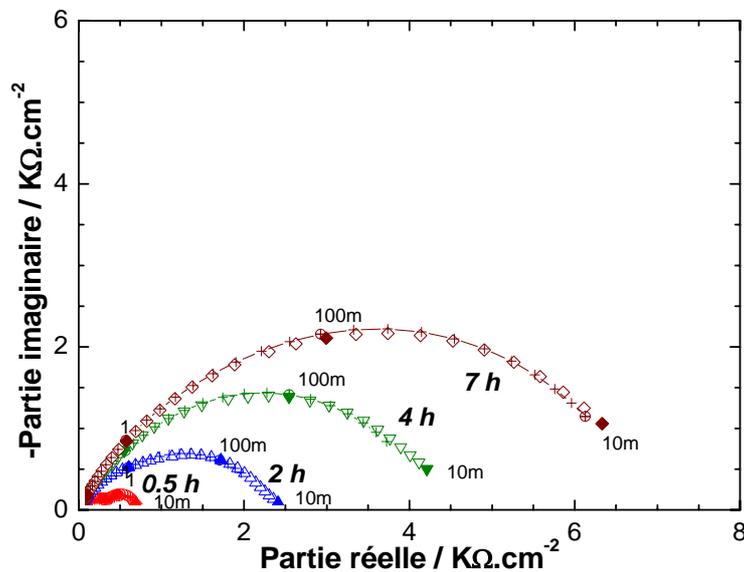


Figure II-11: Variation en fonction du temps d'impédance : Cu / NaCl 3 % + 1 ppm [S^{2-}].

Le diagramme d'impédance obtenue pour une immersion de 30 minutes montre clairement la présence de deux boucles. Avec la prolongation du temps d'immersion, la taille des boucles augmente et la fréquence caractéristique (fréquence au sommet de boucle capacitive) diminue.

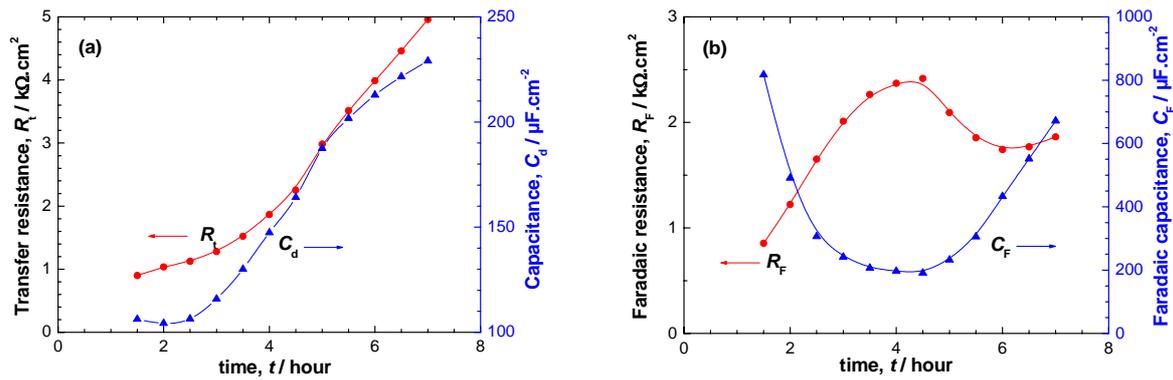


Figure II-12: Variation des résistances et capacités interraciales en fonction du temps du :
 $Cu/NaCl\ 3\ \% + 1\ ppm\ [S^{2-}]$.

Comme précédemment, les spectres d'impédance obtenus ont été ajustés avec le circuit 2RC. La figure II-12 représente la variation en fonction du temps des paramètres extraits de ces calculs. Nous constatons que R_t croît avec le temps, par conséquent la vitesse de corrosion du cuivre devrait diminuer. Or, d'après Ostland et Alexander [46], la durée de demi-vie des sulfures à une concentration de 3,6 ppm dans l'eau de mer saturée en oxygène dissous est de 20 minutes dans sa configuration de mesure. Dans nos conditions de mesure, pour la concentration de 1 ppm, la solution contenait initialement 2.5 nano-moles de S^{2-} , soit 12.5 mC. Avec une densité de courant de réduction de $10\ \mu A \cdot cm^{-2}$, la totalité de S^{2-} sera consommée en 21 minutes. Donc l'augmentation de R_t traduirait un épuisement des ions sulfures par la formation d'une couche des sulfures du cuivre. L'augmentation de C_d est probablement due à l'accroissement de la rugosité de la surface.

Malgré cette variation de la structure superficielle, R_f augmente pendant les quatre premières heures, puis elle diminue. Cette variation est probablement due à la transformation en une structure plus stable des espèces à la surface. Cette stabilisation des espèces superficielles sera accompagnée de perte de réversibilité oxydo-réductive, donc, de la diminution de C_f . Au-delà de quatre heures d'immersion, cependant, R_f diminue et C_f augmente. L'accumulation de produits de corrosion à la surface remporte alors au phénomène de la modification structurale.

La constante de temps faradique τ_F , déterminée par la boucle capacitive $\tau_F = R_f C_f$ reste pratiquement constante et égale à 0,5 s jusqu'à 300 minutes, puis augmente avec le temps. La réaction impliquant la formation de Cu_2S peut devenir alors plus lente.

II.3. ANALYSES DES SURFACES

Les études de la cinétique électrochimique par la voltamétrie et l'impédancemétrie ont conclu l'accumulation du sulfure du cuivre à la surface de l'électrode. Nous allons analyser alors par deux méthodes spectroscopiques différentes : analyse d'éléments par EDS et l'identification chimique et structural par spectroscopie Raman.

II 3.1 Analyse EDS

Nous avons réalisé des analyses EDS afin d'identifier les différents éléments présents à la surface. Les résultats obtenus en présence de 1 ppm de S^{2-} après quatre jours d'immersion dans NaCl 3 % sont présentés sur la figure II-13. Sur cette figure, nous remarquons clairement la présence des sulfures et des chlorures sur la surface de l'électrode analysée. L'imagerie MEB réalisée en deux échelles différentes au même endroit (figure II-14) montre la dégradation de l'état de surface par une dissolution intense du cuivre. Ces figures confirment alors l'augmentation de la rugosité de surface comme nous avons déduit à partir des spectres d'impédance dans le paragraphe précédent.

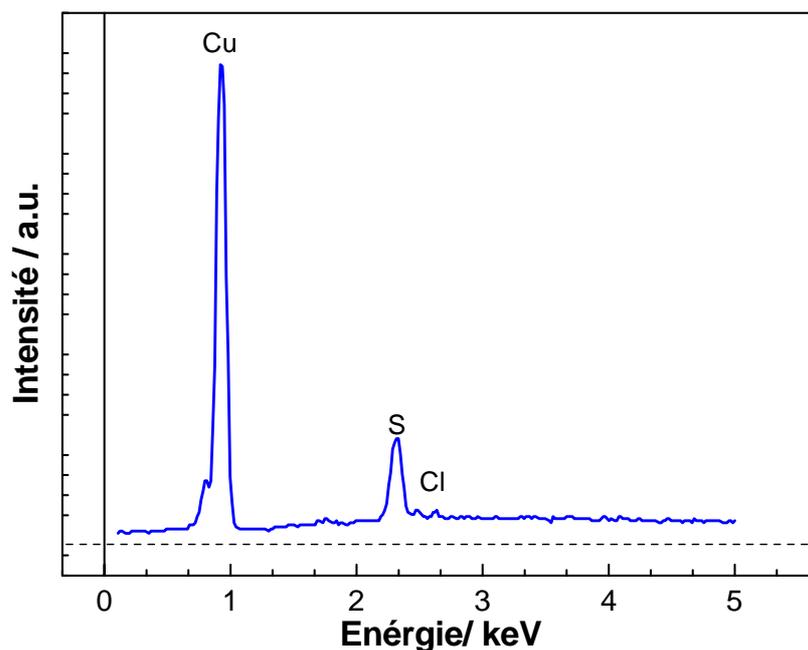


Figure II- 13 : Spectre EDS de la surface du cuivre après 4 jours d'immersion dans une solution de NaCl 3 % + 1 ppm en S^{2-} .

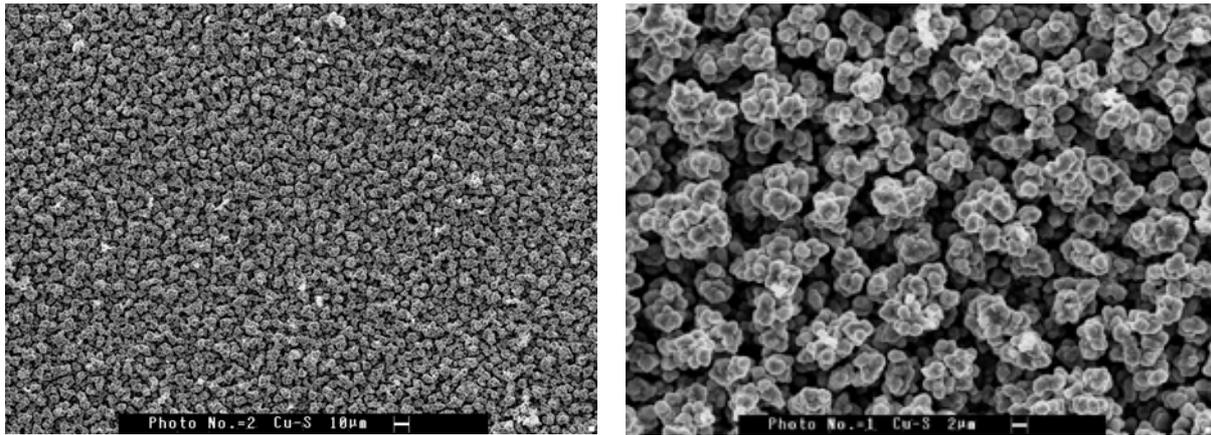


Figure II-14 : Photos MEB de la surface d'électrode de cuivre après 4 jours d'immersion dans NaCl 3 % + 1 ppm en S^{2-} à deux échelles différentes.

II 3.2 Analyse Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser la surface de l'électrode. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement de savoir quels sont les différents composés formés sur le cuivre immergé dans une solution de NaCl 3 % en présence de 1 ppm d'ions sulfures.

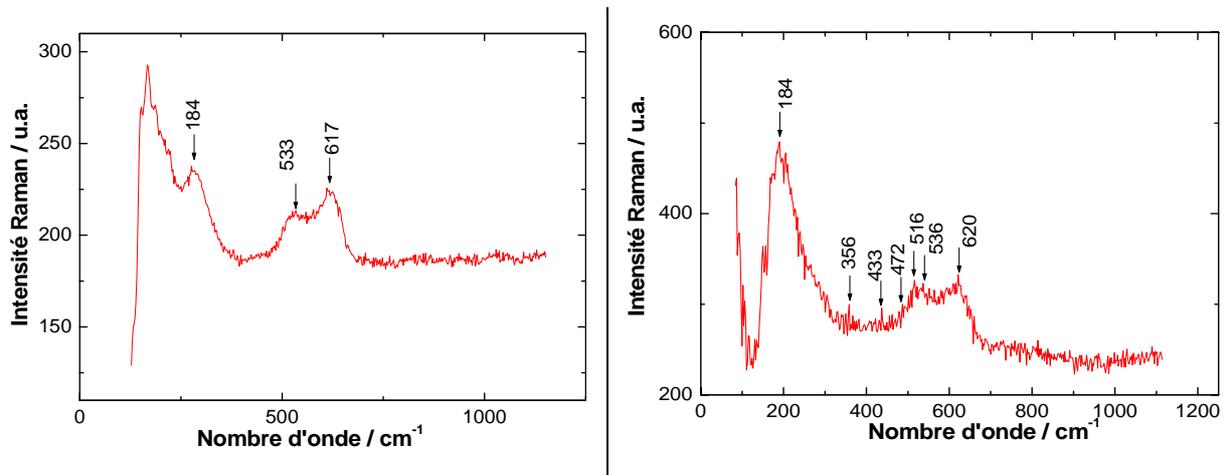


Figure II-15: Spectre Raman in situ de la surface de cuivre après 3 minutes d'immersion dans NaCl 3 % (a) en absence, (b) en présence des sulfures.

La figure II-15a, en absence des sulfures, le spectre présente clairement des bandes vers 150, 550 et 620 cm^{-1} caractéristiques de l'oxyde de cuivre Cu_2O . La bande 280 cm^{-1} quant à elle caractérise l'oxyde CuO [47], alors que Weaver et col [48] l'ont attribué à la formation du $CuCl$ par substitution des OH^- par Cl^- .

En présence de sulfure, (figure II-15b) une bande supplémentaire de faible intensité est apparue vers 472–473 cm^{-1} , elle caractérise la présence Cu_2S selon [49]. Pour une période

d'immersion courte, donc c'est les deux oxydes de cuivre, Cu_2O et CuO qui se trouvent à la surface. La formation de Cu_2S semble alors être un processus plus lent.

II 3.2 Diffraction X

La Figure II-16 illustre le résultat d'analyse par diffraction aux rayons X de la surface d'une électrode de cuivre après 4 jours d'immersion dans une solution de NaCl 3 % + 1 ppm en ions sulfures. Cette analyse révèle la présence d'une couche de produit de corrosion épaisse et de composition variée. Cette technique nous a permis notamment d'identifier la présence à la fois du CuS [2θ (degré) = 12.3, 12.8, 14.9, 17.7] et Cu_2S [2θ = 16.9, 20.6, 21.9] en accord avec les travaux de Allam et col [40]. En plus de ces deux composés sulfurés, nous avons également identifié la présence du CuO [2θ = 19.4, 18.5, 27] et du Cu_2O [2θ = 19.1]. Cependant, si nous négligeons le pourcentage résiduel de la phase cuivre et NaCl , selon Chmielová et al. [50], le Cu_2O empêche l'apparition des pics relatifs aux $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et CuCl_2 dans la couche de produits de corrosion.

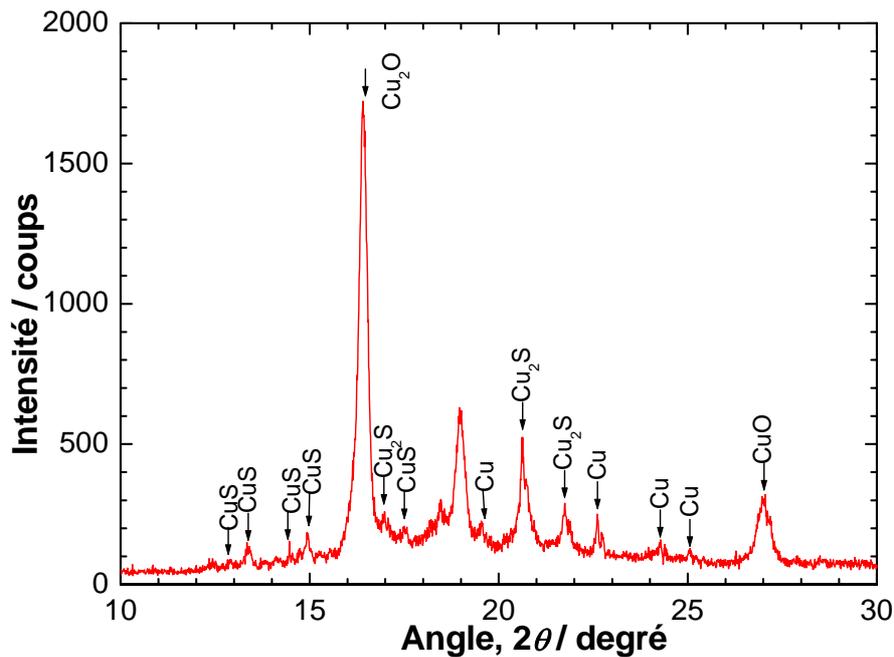


Figure II-16: Spectre diffraction X réalisé sur une électrode du cuivre après 4 jours d'immersion dans une solution du NaCl 3 % + 1 ppm S^{2-} .

II 4. DISCUSSION

Selon A. Shussler [52], les ions sulfures modifient l'allure de la courbe anodique et augmentent la vitesse de la réaction cathodique dues à la formation de la couche noire et poreuse sur la surface du cuivre. En revanche, selon les travaux de Desanchez [25], les sulfures catalysent la réaction de réduction d'oxygène, et par conséquent accélèrent la corrosion du cuivre sans affecter le processus anodique.

Nos résultats ne sont pas en accord avec ces travaux antérieurs. A partir des courbes courant - potentiel, nous avons constaté que les ions sulfures diminuent légèrement la vitesse de corrosion du cuivre. Les courbes cathodiques, pour des surtension faibles ($E > -0,4$ V), se déplacent vers des valeurs plus négatives, ce qui correspond à l'effet inhibiteur de sulfures. Pour des surtensions élevées, au contraire, la densité de courant cathodique est plus importante en présence des ions sulfures. Ce phénomène est expliqué par l'effet catalytique de sulfures pour le dégagement d'hydrogène qui se déroule en parallèle avec la réduction de l'oxygène dissous. Pour des surtensions faibles, la présence de produits de corrosion, la couche superficielle de Cu_2S , d'après les analyses de surface, entrave le processus de diffusion de l'oxygène dissous. En absence de sulfure, c'est la couche de CuCl qui freinerait la diffusion de l'oxygène dissous. En effet, ce processus mis en évidence par la densité de courant limite est au moins un ordre de grandeur trop faible par rapport à celle attendue par la loi de Levitch.

La branche anodique ne change pas son allure, mais les courbes de polarisation se décalent également vers des valeurs plus négatives (vers la direction plus cathodique) en présence de sulfures. Les sulfures ne modifient donc pas profondément le mécanisme de dissolution du cuivre, mais sa cinétique est fortement accélérée.

Les deux phénomènes antagonistes dans les réactions cathodique et anodique résultent alors d'un léger effet protecteur de sulfures d'après l'analyse des résultats selon la loi de Stern et Geary.

Avec la microbalance à cristal de quartz (MECQ), nous avons constaté que les sulfures entraînent une diminution de la masse de l'électrode linéairement avec le temps pour une concentration des ions S^{2-} supérieures à 5 ppm. En revanche, pour des faibles teneurs en sulfures, nous avons observé une augmentation de masse pour les premières minutes

d'immersion, puis une décroissance linéaire. A partir de la partie linéaire, nous avons évalué la vitesse de corrosion. Les densités de courant de corrosion calculées à partir de ces données avec la loi de Faraday sont plus faibles que celles évaluées par les résultats voltamétriques, et ont montré un effet promoteur des ions sulfures à la corrosion.

La réduction de produits de corrosion accumulés à la surface de l'électrode en milieu borate montre la présence de deux paliers qui correspondent à la réduction de deux espèces différentes : le première entre -0.4 V et -0.5 V est attribuée à la réduction du Cu_2S et le deuxième entre - 0.7 V et -0.8 V correspond soit à la réduction du Cu_2O ou à $\text{Cu}(\text{OH})$ [42]. Les produits de corrosion forment donc deux couches, l'oxyde de cuivreux à l'intérieur et le sulfure cuivreux à l'extérieur.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que R_t diminue quand la concentration en sulfures augmente, en accord avec les résultats de MECQ. Nous avons constaté également que C_d augmente, ce qui suggère une accumulation de produits de corrosion. Nous avons constaté aussi qu'avec le temps d'immersion, la vitesse de corrosion diminue. Ceci peut être expliqué par une diminution de la concentration en sulfures par épuisement. En effet, selon Ostland et Alexander [46], le ralentissement de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion est dû à l'épuisement des sulfures par formation de sulfure de cuivre, non soluble. Cependant, il a été montré que les ions S^{2-} s'oxydent par l'oxygène dissous pour produire soufre et polysulfures, composés agressifs vis-à-vis des alliages du cuivre. De plus, la présence d'ions Cu^{2+} provenant de la dissolution du métal catalyse cette oxydation.

L'examen de la surface du cuivre après l'immersion dans la solution de NaCl 3 % en présence des sulfures, montre la présence d'une couche noire et non adhérente de nature poreuse.

L'analyse Raman nous a montré la présence d'une bande de faible intensité vers 472 - 473 cm^{-1} indiquant la présence du Cu_2S . L'analyse par diffraction X de la couche de produit de corrosion confirme la présence des composés sulfurés mis en évidence par la spectroscopie Raman et l'analyse EDS. Nous avons identifié ainsi la présence de Cu_2S , CuS , CuO et Cu_2O , en accord avec les travaux de [38].

CHAPITRE III

EFFET INHIBITEUR DE CERTAINS COMPOSES ORGANIQUES SUR LA CORROSION DU CUIVRE DANS NaCl 3% EN PRESENCE DES SULFURES

CHAPITRE III : EFFET INHIBITEUR DE CERTAINS COMPOSES

ORGANIQUES SUR LA CORROSION DU CUIVRE DANS NaCl 3% EN PRESENCE DES SULFURES

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'effet légèrement accélérateur des ions sulfures à la corrosion du cuivre dans le milieu chloruré. La surface de l'électrode est recouverte, à l'intérieur par une couche de Cu_2O et/ou $\text{Cu}(\text{OH})$ et à l'extérieur par Cu_2S et CuS . Un certain nombre d'inhibiteur de corrosion est employé pour protéger le cuivre ou les alliages de cuivre dans le milieu chloruré. Est-il possible de trouver un ou des inhibiteurs efficaces et écologiques en présence du milieu marin pollué par les ions sulfures. C'est l'objet de l'étude conduite dans ce chapitre.

III 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES INHIBITEURS ORGANIQUES

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement des molécules minérales ou organiques qui, ajoutées dans une solution en petite quantité, permettent de réduire sensiblement la corrosivité du milieu en interférant directement sur la réaction de corrosion. Selon les cas, on distingue :

- Les inhibiteurs anodiques : ils ralentit la réaction anodique ;
- Les inhibiteurs cathodiques : ils freine la réaction cathodique ;
- Les inhibiteurs dont l'action n'intervient pas directement sur l'un des deux processus, mais plus complexe. Pour certains inhibiteurs organiques l'action d'inhibitrice est due à la formation d'une couche barrière plus ou moins continue qui empêche le contact direct de la solution au métal. Il est également possible, notamment dans le cas de cuivre, une formation de couche complexe avec l'inhibiteur et les produits de corrosion.

Quelque soit le mode d'action, les modifications de propriétés de surface s'effectuent d'abord par l'adsorption d'inhibiteur. Les espèces peuvent être adsorbées par interaction physique, c'est-à-dire par des forces électrostatiques ou de Van der Waals. La réaction de l'adsorption sur le métal s'effectue rapidement. Mais, Le processus d'adsorption – désorption est réversible. Alors, l'inhibiteur quitte facilement de la surface, par exemple par rinçage de l'échantillon ou par transfert de l'échantillon dans un milieu exempt de l'inhibiteur.

L'adoption peut se dérouler avec une interaction chimique, c'est-à-dire avec une répartition ou un transfert de charges entre la molécule organique et les atomes du métal. L'inhibiteur est alors chimisorbés. Ce processus s'effectue en général lentement en dégageant une chaleur

d'adsorption (réaction exothermique). Dans ce cas, l'adsorption est spécifique pour chaque couple inhibiteur – substrat, et le processus adsorption – désorption n'est pas tout à fait réversible. Ainsi, c'est le cas le plus favorable pour l'inhibiteur. En général, les composés organiques de ce mode d'inhibition contiennent des atomes d'azotes (N), de soufre (S) ou d'oxygène (O) avec lesquels établit la liaison avec le substrat métallique. Les électrons libres de ces atomes permettent la chimisorption et donc la formation d'une liaison chimique entre le métal et la molécule considérée. Les mécanismes d'inhibition sont habituellement indépendants des phénomènes anodiques ou cathodiques de corrosion.

La chimisorption dépend de :

- La nature du métal,
- La structure moléculaire de l'inhibiteur,
- La nature chimique de groupe « d'ancrage »,
- La concentration en inhibiteur,
- La durée de contact avec inhibiteur.

Parmi les composés organiques les plus utilisés pour l'anticorrosion du cuivre et des alliages de cuivre, on peut citer :

- Les amines et polyamines,
- Les imidazoles,
- Les composées thio-azotés : thiorée, mercaptobenzothiazole,
- Les amines aromatique : benzotriazole, tolytriazole, aminotriazole...

L'adsorption de certains tensioactifs, avec les radicaux hydrophile d'un côté et hydrophobes de l'autre, alkyl en chaîne longue notamment, peut apporter une propriété barrière efficace par la formation d'une membrane (ou monocouche) auto-structurante SAM : Self Assembly Membrane. Dans ce type d'inhibiteur, nous pouvons citer :

- Alkyle-carboxyle [Rocca-Steinmetz],
- Alkyle-thiol [Magalie],
- Alkyl-phophonyl [Ilona].

Du faite de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organique peuvent être efficaces même en milieu très acide (pH inférieur à 4) où la vitesse de corrosion est régie par la charge de protons à la surface du métal. Dans ce cas, les inhibiteurs cathodiques sont souvent peu efficaces, exceptés des alcools acétyléniques sur l'acier au carbone.

Dans les zone de pH 4 à 8, la corrosion est contrôlée généralement par la diffusion de l'oxygène dissous à l'interphase métal - solution. Dans ce cas, sont considérés plus efficaces les inhibiteurs formant un film barrière. Ce film d'inhibiteur est en effet imperméable ou réduit, de façon notable, la vitesse de diffusion de l'oxygène dissous.

Les références bibliographiques sur les inhibiteurs organiques sont extrêmement vastes étant donné leur intérêt pratique évident, même si nous nous intéressons que dans le cas du cuivre. Alors, dans la suite de cette revue bibliographique, nous nous limiterons aux travaux réalisés sur l'utilisation des dérivés triazoles pour la lutte contre la corrosion du cuivre et de ses alliages, et plus particulièrement aux molécules qui feront l'objet de nos études ultérieures, à savoir, le benzotriazole, l'aminotriazole, le bitriazole et le 3 methyl 1, 2,4- triazol 5-thione.

i- Benzotriazole

Cette molécule (BTA) est sans doute la plus utilisée dans la lutte contre la corrosion du cuivre et ses alliages. On admet généralement que son pouvoir inhibiteur est dû à sa capacité de formation d'un film soit par adsorption soit par la formation de complexe. Le BTA (figure III-1) a été l'objet de plusieurs études et ne cesse de dévoiler de nouveaux champs d'application.

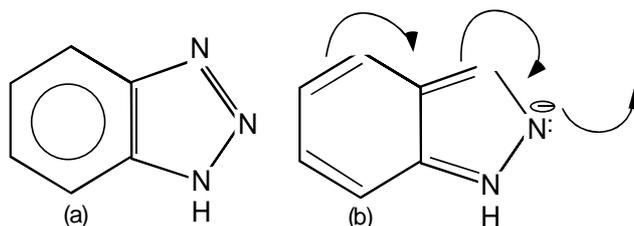


Figure III-1: Formule développée de : (a) BTA, (b) ion BTA.

Cotton [53] a étudié la corrosion du cuivre en milieu neutre en présence du BTA, et il a constaté que le BTA agit comme un inhibiteur cathodique en bloquant la réaction de réduction d'oxygène dissous. Ce résultats a été confirmé par Haruyama [54] et plus tard par Fox [55]. Ce dernier postule que le BTA est inhibiteur mixte qui agit à la fois par blocage de la réaction cathodique et anodique. Tromans et Hong-Sun [56] ont montré que l'efficacité du BTA dépend du pH de la solution et que son pouvoir protecteur est inversement proportionnel au pH du milieu. Walker [57] et Musiani et Mengoli [59] ont constaté que le film formé en milieu acide est de épais mais poreux et moins protecteur qu'en milieu neutre.

D'après Fiaud [60], le BTA est un inhibiteur essentiellement anodique, mais aussi ralentit la réduction cathodique de l'oxygène dissous. En effet, en milieu acide, ce film agit comme barrière physique contre la dissolution anodique du cuivre et inhibe également à la fois la réduction d'hydrogène et d'oxygène [61]. Nobe et col [62-63] confirment l'effet inhibiteur du

BTA sur la réaction de dégagement d'hydrogène sur le cuivre dans une solution d'acide sulfurique.

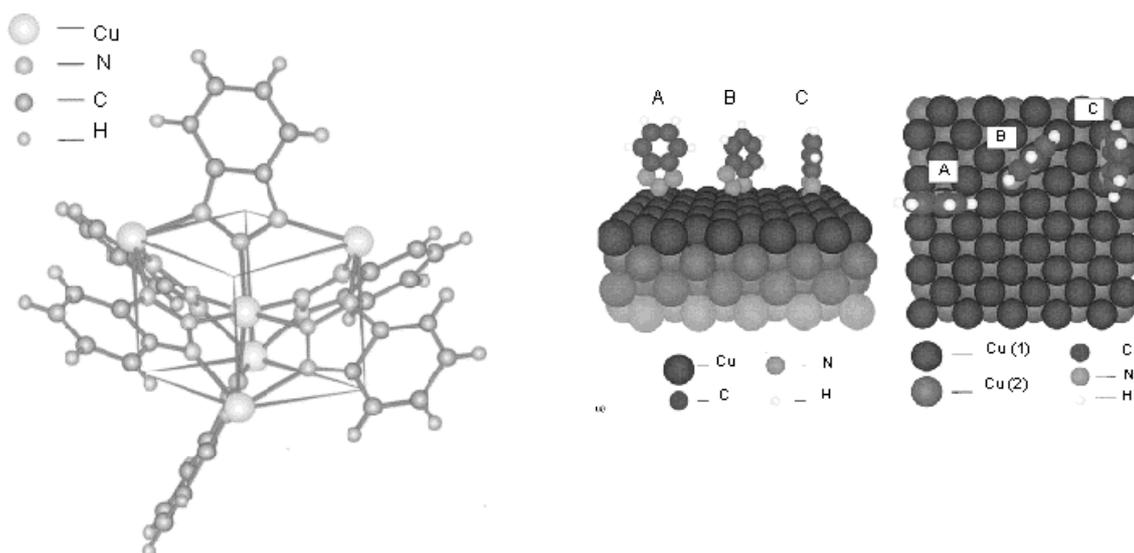


Figure III- 2: Structure de complexe polymère Cu(I) - BTA proposé par Cotton et Scholes [51].

Plusieurs études [64,65,66,67] comparatifs de l'effet inhibiteur du BTA et d'autres molécules organiques ont été réalisées, O'Neal et Borger [68] ont comparé le BTA et le tolytriazole (TTA) et constaté que ces composés possèdent la même efficacité inhibitrice contre la corrosion du cuivre et ses alliages. D'autre part, selon ces auteurs, l'efficacité ne dépend pas du pH pour des valeurs entre 6.5 et 7.5. Ils ont également observé que la présence des chlorures n'affecte pas les propriétés du BTA et TTA alors qu'elle détruit celles du mercaptobenzothiazole [70].

L'étude sur l'action inhibitrice du BTA et TTA sur l'alliage Cu-Zn montre que le film formé en présence du TTA est très mince mais plus hydrophobe que celui formé avec le BTA [71,61]. Moretti et col [72] ont étudié la corrosion du cuivre dans un milieu acide sulfurique (pH=1.7) en présence du BTA et BTA-OH et ils ont constaté que le BTA assure la meilleure protection alors que celle BTA-OH est moins efficace. Zucchi et col [73] ont examiné l'effet du benzimidazole (BID) et BTA sur la corrosion du laitons en milieu chloruré. Ils ont mis en évidence l'efficacité de ces inhibiteurs contre la dézincification du laiton.

Shih et col [74,75] se sont intéressés à l'effet de l'addition de BTA en milieu NaF sur la corrosion sous contrainte du laiton. Selon ces auteurs, l'addition de 300 ppm de BTA est

suffisante pour arrêter la corrosion sous-contrainte. Par l'analyse IR, ils ont montré que l'effet protecteur est dû à la formation d'un complexe Cu-BTA.

Les mécanismes proposés, pour expliquer le mode d'action du BTA restent, comme nous pouvons constater par cette brève revue, contradictoires. Parmi les principales hypothèses, deux suivantes semblent être plus plausibles :

- La première proposée par Tromans et col [53] supposent que l'adsorption du BTAH servirait uniquement la formation d'un film sous-jacent au dessus duquel le film protecteur se construit par précipitation du complexe Cu(I) - BTA. Ce complexe insoluble polymérique nécessite la présence du cycle triazolique et du groupement -NH. Les ions cuivreux sont attachés à la molécule du BTAH par une liaison de coordination avec le doublet libre d'un atome d'azote du cycle triazole et par une liaison covalente par substitution de l'atome d'hydrogène dans le groupement -NH. Selon ces auteurs, ce film de complexe renforce la protection offerte par l'oxyde cuivreux préexistant. Ce résultat à été confirmé par Hashemi et col [76].
- La deuxième explication est donnée à partir des résultats obtenus par analyses IRAS (Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy) et ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis = XPS) [77] qui montrent que le plan de la molécule est incliné par rapport à la surface. En revanche, Fang et col [78] par spectroscopie UV de photoélectrons ont conclu que le film Cu - BTA est perpendiculaire à la surface du cuivre. Enfin, Yong Jiang et col [79] ont étudié le mode d'adsorption du BTA sur une surface du cuivre. Ils ont constaté que le BTA s'adsorbe avec un angle de 40 degré.

ii- Aminotriazole

L'aminotriazole (ATA) est l'un des dérivés triazoles qui possèdent la double propriétés de former des complexes avec les ions Cu(I) et de se polymériser [80]. Plusieurs auteurs ont pu évaluer son efficacité qui peut atteindre 92% [81,82, 83]. L'importance d'ATA revient à la fois à la présence cycle azoté qui possède la possibilité de délocalisation du doublet d'électron, et à la présence d'un autre doublet libre sur le groupe amine. La figure III-3a illustre la formule de l'ATA le plus commun, 3-amino 1,2,4-triazole.

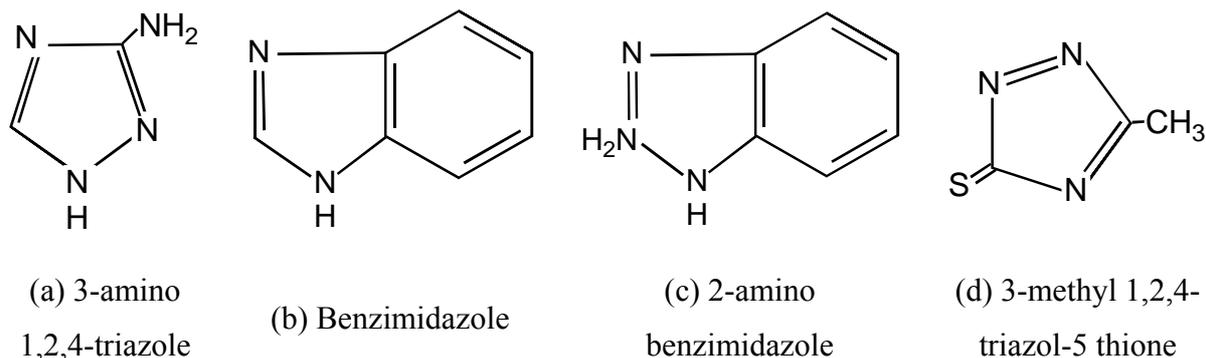


Figure III-3 : Différentes molécules de la famille triazole.

Kertit et col [84] ont étudié l'effet de l'ATA sur la corrosion du FeBSiC dans HCl 1M. Ils ont constaté que cette molécule agit par formation d'un film tridimensionnel qui se comporte comme un revêtement organique bloquant la réaction cathodique sans modifier le mécanisme de dégagement d'hydrogène.

Les autres molécules de la famille triazole ont fait l'objet de nombreuses études [73,75,76], en particulier : benzimidazole, bi-triazole (BiTA), 3-phenyl 1,2,4-triazol 5-thione PTS, mercaptobenzimidazole, tolytriazole , 2-mercaptopbenzothiazole...

iii- Benzimidazole

Concernant le benzimidazole (BIA,; Figure III-3b) [65,85], la meilleure protection du cuivre exposé à la solution de NaCl 3 % est obtenue à une faible concentration, et l'inhibiteur s'adsorbe facilement à la surface d'oxyde cuivreux formé. La dissociation de cet oxyde libère des ions Cu^+ qui réagissent avec les ions $(\text{BIA})^-$ pour former le complexe $\text{Cu(I)} - \text{BIA}$ à la surface.

iv- Aminobenzimidazole

Pour le 2-aminobenzimidazole (2-ABZ, Figure III-c), Bag et col [86] ont montré que ce composé agit comme inhibiteur mixte et que son efficacité augmente avec la concentration, la température et la durée d'immersion. Son efficacité atteint une valeur de 94 % à 1mM après 6 jours d'immersion du laiton dans une solution de d'ammoniac maintenu à 25°C.

Chaouket et col [87] ont analysé l'effet de la température sur quelques molécules de différents radicaux greffés. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente et ils ont proposé la classification suivante : $\text{BTA} > 1,2,3\text{-Triazole} > \text{Triazole}$

D'autres molécules ont été également testées sur la corrosion du cuivre et ses alliages. Par exemple, l'effet inhibiteur du 3-phenyle 1,3,4-triazol-5-one (PTS) sur la corrosion du cuivre dans une solution de d'éthylène glycol contenant des ions agressifs tels que Cl^- , SO_4^{2-} et

HCO_3^- . Ce composé agit par la formation du complexe cuivrique, qui constitue un film protecteur adhérent à la surface [88]. Une bonne efficacité laisse prévoir que la surface est totalement recouverte de ce complexe dans lequel le cuivre est fortement combiné à la molécule du PTS.

D'autres travaux s'orientent vers la recherche de nouvelles molécules d'inhibiteur non toxiques [89] ou représentant moins en moins de risque écologiques par biodégradabilité avec extraits de plantes naturelles.

III 2 RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons examiner l'effet inhibiteur d'une nouvelle molécule synthétisée spécialement pour cette étude au « Laboratoire de Synthèse Organique et Réactivité Electrochimique », Faculté des Sciences, Kénitra, Maroc. Les actions de cette nouvelle substance sont ensuite comparées à ceux du BTA avec les méthodes et les conditions expérimentales similaires.

III 2.1 Effet inhibiteur de 3-méthyl 1,2,4-triazol 5 thione (MTS)

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet inhibiteur du 3-méthyl 1,2,4-triazol 5-thione (MTS, Figure III-d) sur la corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence de 1 ppm de S^{2-} . Nous allons d'abord présenter les résultats obtenus par les mesures chronopotentiométriques et voltamétriques puis ceux obtenus par microbalance à cristal de quartz (MECQ) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les différentes analyses de surface seront abordées après les études cinétiques pour caractériser les espèces présentes à la surface de l'électrode.

III 2.1.1 Mesures chronopotentiométriques

Il nous semblait important de connaître l'évolution du potentiel au circuit ouvert pour les différentes concentration en MTS, les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-1.

En absence et pour la concentration de 0.1 mM, le potentiel E_{corr} déplace vers des valeurs plus positives pendant les cinq premières minutes, puis il diminue pour atteindre une valeur stable après environ 20 minutes d'immersion. L'effet de MTS sur E_{corr} est faible pour cette concentration, la différence de potentiel entre les deux milieux est d'à peine 15 mV. Pour la concentration de 1 mM, E_{corr} se déplace vers des valeurs positives dès l'immersion et la différence par rapport à celui observé en absence de l'inhibiteur est de 70 mV. Pour 10 mM de MTS, E_{corr} diminue d'abord puis se stabilise pendant 15 minutes. Ensuite, il augmente

d'environ 25 mV. Si l'effet inhibiteur de MTS est avéré, alors cette molécule fait ralentir préférentiellement le processus anodique.

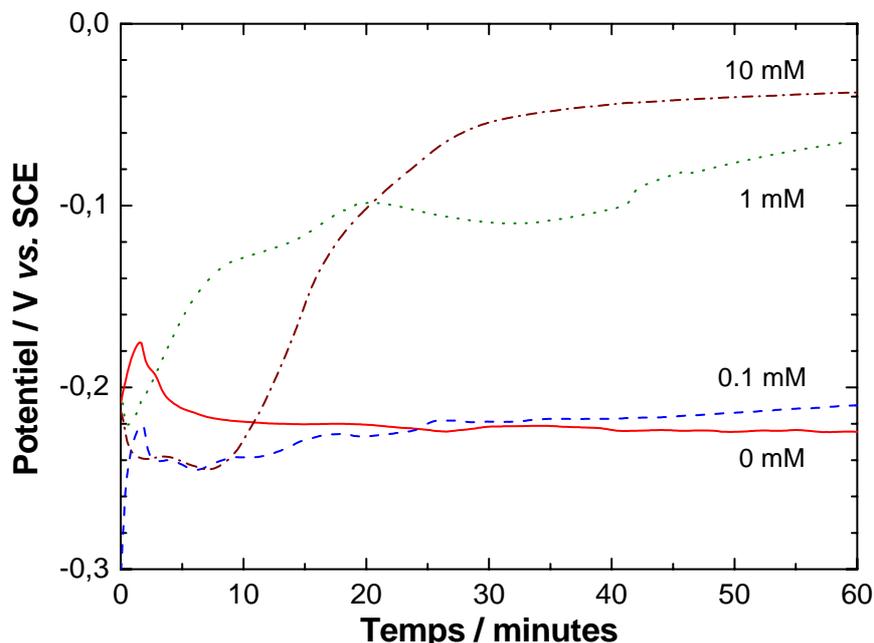


Figure III-3 : Variation de E_{corr} avec le temps : Cu / NaCl 3 % + 1ppm en S^{2-} en présence de différentes concentrations en MTS.

La diminution initiale du potentiel observée pour 0 et 0.1 mM peut être attribuée à la dissolution de l'oxyde natif formé à la surface de l'électrode pendant le transfert d'échantillon entre le polissage et la cellule électrochimique.

III 2.1.2 Mesures voltamétriques

Les courbes courant - potentiel ont été obtenues après une heure d'immersion au potentiel du circuit ouvert dans une solution de NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm à différentes concentrations en MTS. Le balayage du potentiel débute à partir d'une valeur légèrement plus positive de la valeur du potentiel du circuit ouvert lorsqu'il s'agit du balayage cathodique ou à des potentiels plus négatives pour un balayage anodique. Les résultats obtenus sont représentés successivement pour les polarisations cathodique (figure III-4) et anodiques (figure III-5).

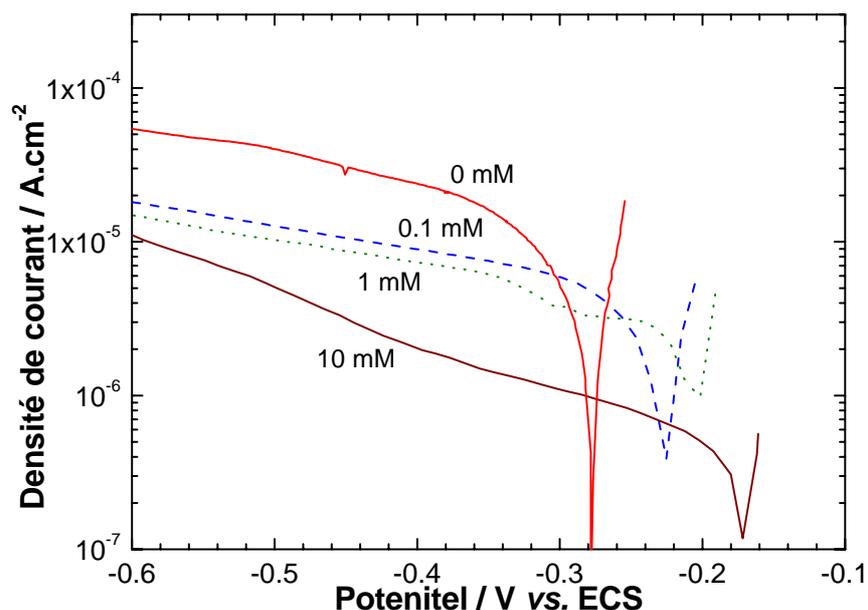
i- Domaine cathodique

Figure III-4 : Courbes de polarisation cathodique du cuivre dans NaCl 3% + $[S^{2-}]$ 1 ppm en présence de différentes concentration de MTS.

Sur la figure III-4, nous constatons que l'addition du MTS entraîne une diminution notable de la densité du courant dans le domaine cathodique. Cette diminution est plus marquée quand la concentration en MTS est plus grande. Par exemple, pour un potentiel de -0.4 V, elle est dix fois plus petite pour 10 mM en MTS que celle observée en absence d'inhibiteur. Par ailleurs, pour cette concentration, nous observons un léger changement de la pente de Tafel. Selon les résultats présentés dans le chapitre II, le processus cathodique observé est dû à la réduction de l'oxygène dissous.

ii- Domaine anodique

Les courbes de polarisations anodiques (Figure III-5) montrent un changement très important de sa forme ainsi que la vitesse de réaction en présence du MTS. En effet, en présence du MTS, le courant anodique montre un palier de courant dont la densité de courant est inférieure à $1 \mu A.cm^{-2}$. Ce plateau du courant devient plus large quand la concentration en MTS croît. Le MTS modifie complètement la réaction de dissolution du cuivre et renforce l'état passif du cuivre. En revanche, en absence de MTS, l'on observe le minimum de courant vers -0,75 V suivi immédiatement de l'augmentation de la densité de courant anodique correspondant à la dissolution en ions cuivriques (Cu^{2+}).

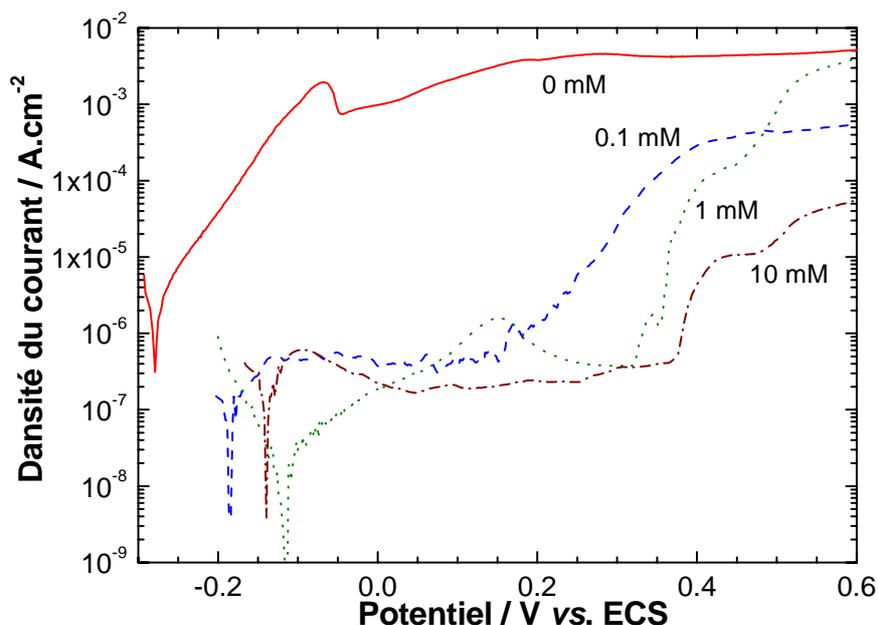


Figure III-5 : Courbes courant tension anodique du cuivre dans NaCl 3% + 1 ppm $[S^{2-}]$ à différentes concentrations en MTS.

L'application de l'équation de Stern et Geary au voisinage de E_{corr} pour les branches cathodique et anodique nous a permis d'évaluer la densité du courant de corrosion j_{corr} .

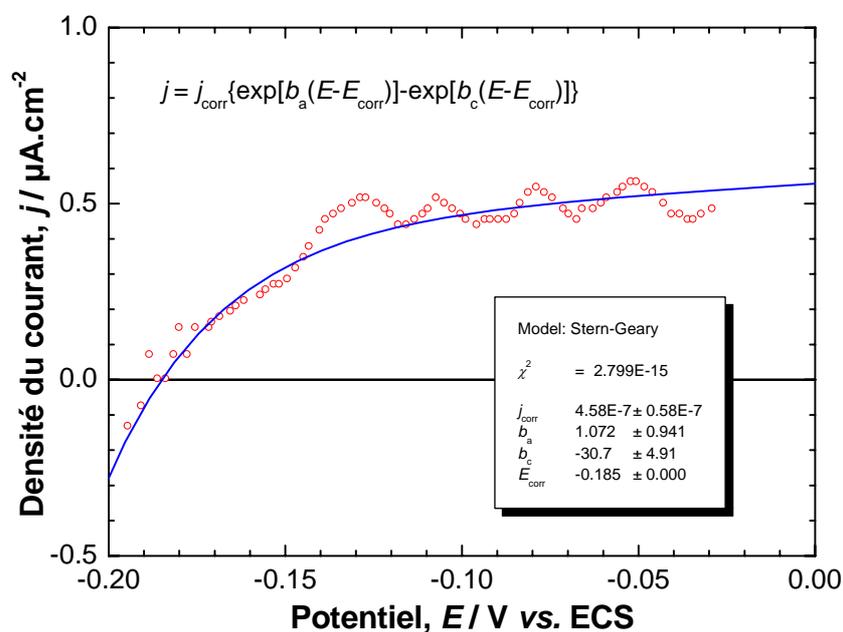


Figure III-6: Densité de courant de corrosion évalué par l'équation de Geary-Stern pour le cuivre dans une solution de NaCl 3 % + 1 ppm S^{2-} + 0.1 mM en MTS relatif à la Figure III-3.

La figure III-6 représente un exemple de régression non linéaire obtenue pour une courbe de polarisation anodique de 0.1 mM en MTS. La comparaison des courbes expérimentales et

calculées montre un excellent accord malgré la densité de courant faible et fortement bruitée. Les résultats de calcul par régression non linéaire sont regroupés sur le tableau III-1.

[MTS] (mM)	Domaine cathodique		Domaine Anodique		
	E_{corr} (V _{ECS})	j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (V _{ECS})	j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E (%)
0	-0.280	10.0	-0.280	3.11	-
0.1	-0.228	4.94	-0.185	0.458	85.3
1	-0.210	2.36	-0.123	0.0181	99.4
10	-0.170	0.479	-0.140	0.315	89.9

Tableau III-1 : Paramètres de corrosion calculées par l'équation de Geary-Stern pour le cuivre dans une solution de NaCl 3 % +1 ppm S^{2-} à différentes concentration en MTS.

Les valeurs de j_{corr} déterminées à partir des branches cathodiques et anodiques sont sensiblement différentes, comme l'on peut prévoir par examens attentifs des figures III-4 et III-5. Comme nous avons noté dans le chapitre précédent, en absence d'inhibiteur, la polarisation anodique, même pour de très courte durée, semble déstabiliser profondément les produits de corrosion accumulés à la surface. Ceci conduit à une augmentation de la densité du courant de corrosion évaluée par la branche cathodique. Il semble donc que la densité de courant de corrosion évaluée par la branche anodique soit plus fiable.

Nous avons calculé l'efficacité inhibitrice en pourcentage (E %) à partir des courbes anodiques selon la formule suivante :

$$E = 100 \frac{j_{\text{corr},0} - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr},0}} \quad (54)$$

L'efficacité inhibitrice est de 85 % pour 0.1 mM et 90 % pour 10 mM MTS alors que l'efficacité la plus élevée est obtenue à la concentration de 1mM et atteint 99 %.

Etant donné la différence observée entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculée à partir des branches cathodiques et anodiques, nous avons décidé de suivre l'effet inhibiteur du MTS dans les conditions du circuit ouvert par la microbalance à cristal de quartz. Cette méthode sera donc l'avantage de ne pas déstabiliser ou favoriser l'adsorption de MTS par une polarisation de l'électrode.

III 2.1.3 Mesure gravimétriques

A l'aide de la microbalance à cristal de quartz (MECQ), nous avons mesuré au circuit ouvert, la variation de la masse du cuivre en fonction du temps dans NaCl 3 % pollué par les ions sulfures et en présence de MTS à différentes concentrations comme l'illustre la figure III-7.

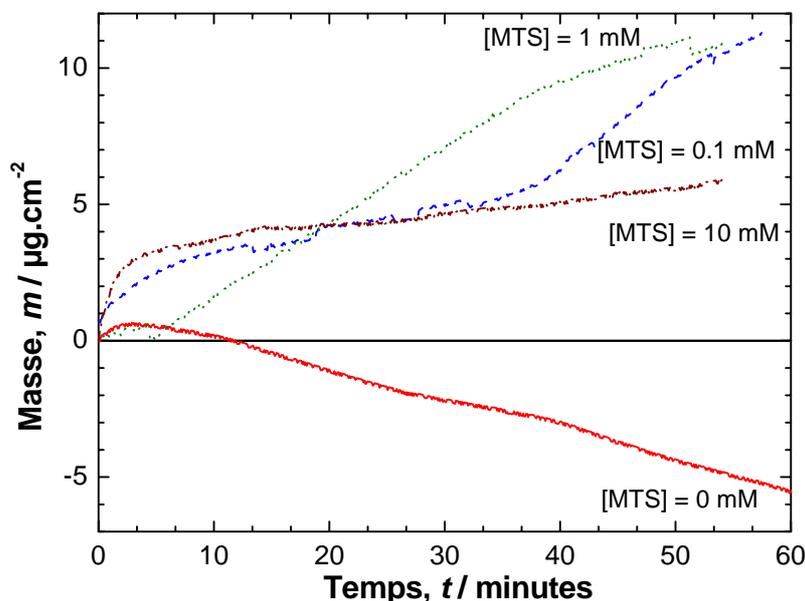


Figure III-7 : Variation de la masse du cuivre électrodéposé en fonction du temps, dans NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm + x [MTS].

En absence d'inhibiteur, la masse augmente légèrement au début de l'expérience, puis elle diminue de façon linéaire. En revanche, en présence de MTS, la masse augmente tout au long d'expérience. L'augmentation de masse atteinte d'environ 10 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 0.1 mM après une heure d'immersion. Compte tenu de la masse impliquée, ce gain de masse correspond plutôt à la formation de complexe avec le métal plutôt qu'à une simple l'adsorption d'inhibiteur. Le gain de masse est d'autant plus important que la concentration d'inhibiteur est faible. En effet pour 10 mM, le gain de masse n'est que de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces résultats ne permet pas d'évaluer la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

Le film formé dans ce milieu a été ensuite réduit par application d'un courant cathodique de $-135 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans la solution de borate. Les conditions expérimentaux sont décrites dans le paragraphe II.2.1.3. Les courbes résultantes de cette réduction sont représentées sur la figure III-8.

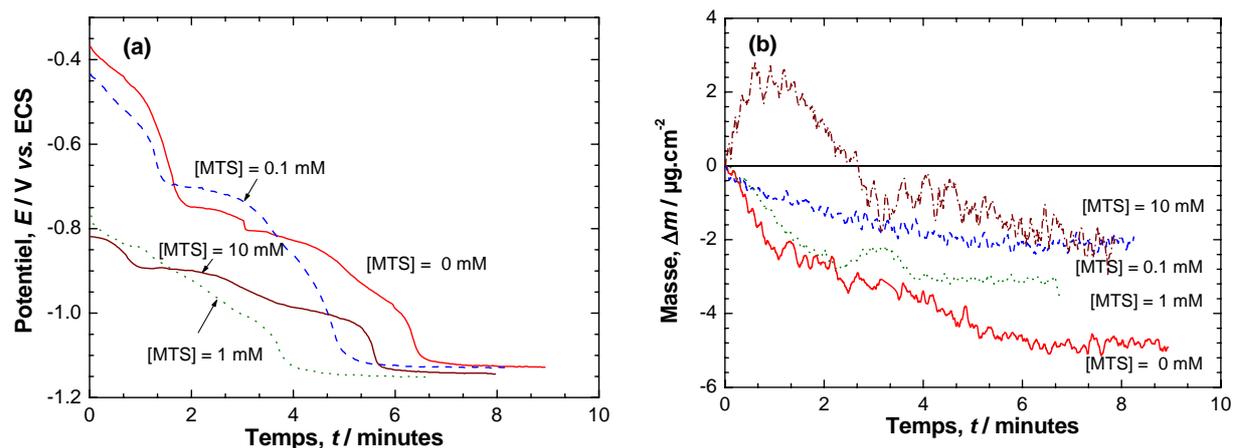


Figure III-8: Variation du potentiel (a) et de la masse (b) avec le temps pendant la réduction cathodique du film formé.

En présence du MTS on peut observer que, pour la concentration en MTS de 0.1 mM, les potentiels de réduction du premier et deuxième palier ne sont pratiquement pas influencés par rapport à ceux obtenus en absence de l'inhibiteur (courbe témoin). En revanche, pour les concentrations 1 et 10 mM, les potentiels des paliers sont décalés vers des valeurs plus négatives. En supposant que les espèces chimiques constituant le film formé avec l'MTS sont Cu_2S et Cu_2O et un complexe $\text{Cu} - \text{MTS}$, l'absence du troisième palier peut être expliquée par le fait que la réduction de cette dernière est confondue avec le premier palier relatif à Cu_2S . Aussi, le potentiel du premier palier de réduction plus négatifs serait dû à une modification de la cinétique de la réaction de réduction de l'espèce Cu_2S en Cu sous l'influence de l'MTS plutôt que le changement des espèces à la surface. La longueur des paliers permet de calculer la quantité d'électricité Q mise en jeu pour chaque étape de réduction :

$$Q = \int j dt = j \cdot \Delta t \quad (55)$$

Δt est déterminé par l'intervalle entre les points d'inflexion de la courbe avant et après chaque palier ; j est la densité de courant de réduction appliquée. Le tableau III-2 résume les différentes valeurs des potentiels des paliers et de variations de masse relevées sur la figure III-8.

		Premier palier			Deuxième Palier		
[MTS] (mM)	E_1 (V _{ECS})	t_1 (s)	Δm_1 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_1 (V _{ECS})	t_1 (s)	Δm_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	
0	-0.46	86	-2.60	-0.8	294	-4.37	
0.1	-0.5	70	-1.04	-0.73	205	-1.62	
1	-0.84	80	-1.65	-0.92	146	-1.49	
10	-0.85	40	1.40	-0.88	290	-3.22	

Tableau III-2: Valeurs du potentiel et la variation de la masse lors de la réduction des films formés dans une solution de NaCl 3 % + 1 ppm en S^{2-} à X [MTS].

Nous avons en suite évaluée la masse équivalente avec Δm et Q lors de la réduction des espèces formées. La masse apparente pour les différents paliers est donnée dans le tableau III-3. Pour le premier palier M_{eq} théorique est égal à 16, valeur correspond à la réduction de Cu_2S , et le deuxième palier M_{eq} égal à 8 pour la réduction de Cu_2O .

		Premier palier			Deuxième Palier	
[MTS] (mM)	Q_1 ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Δm_1 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	M_{eq} (g)	Q_2 ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Δm_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	M_{eq} (g)
0	-11.61	-2.60	21.61	-39.69	-4.37	10.62
0.1	-9.45	-1.04	10.62	-27.675	-1.62	5.65
1	-10.80	-1.65	14.74	-19.71	-1.49	7.30
10	-5.40	1.40	-25.02 (?)	-39.15	-3.22	7.94

Tableau III-3: Variation de la masse et du gramme équivalente en en fonction de la concentration en MTS.

D'après les données du tableau III-3, les valeurs expérimentales en moyennes obtenues sont compatibles avec les valeurs théoriques, excepté le premier palier à la concentration de 10 mM, où un résultat aberrant est observé. L'origine de ce résultat inattendu reste pour le moment non résolue.

III 2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Comme dans le chapitre précédent, nous allons examiner d'abord l'effet de la concentration en MTS après une heure d'immersion, ensuite l'effet de la durée de l'immersion pour deux concentrations en MTS, 1 et 10 mM.

i- Effet de la concentration en MTS

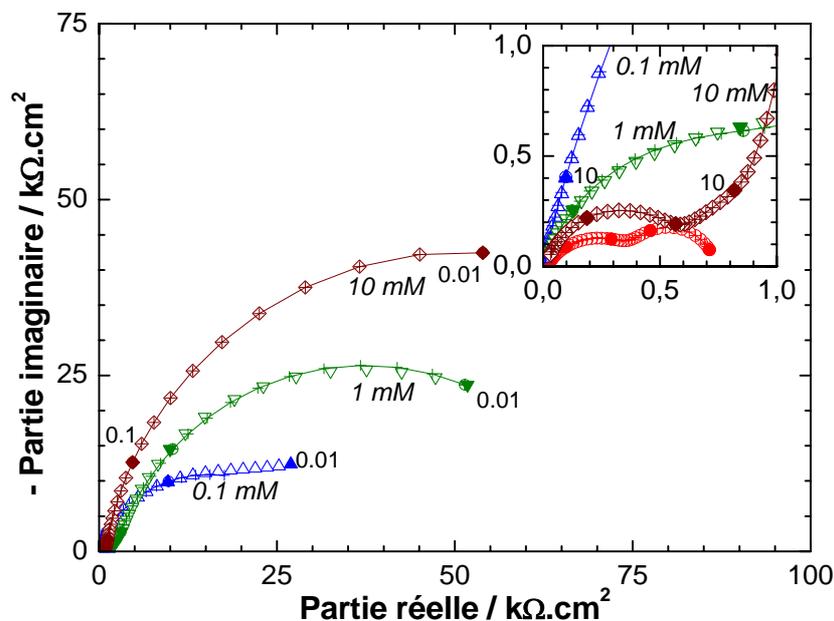


Figure III-9: Effet de la concentration en MTS : Cu / NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm après une heure de l'immersion au circuit ouvert.

La figure III-9 représente les spectres d'impédance du cuivre dans une solution du NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm en présence de différentes concentrations en MTS enregistrés après une heure de maintien au potentiel du circuit ouvert dans un domaine de fréquence variant de 10 kHz à 10 mHz. Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans le domaine de fréquence examiné. La résistance de polarisation augmente avec la concentration en inhibiteur.

Les spectres obtenus sans inhibiteur mais à différents teneurs en ions sulfures ont été représentés par le schéma électrique équivalent faisant intervenir deux circuits R-C (II.2.1.4). En présence du MTS. Cependant l'addition d'un troisième couple R_f - C_f (cf. Figure III-10) été nécessaire pour modéliser les résultats obtenus.

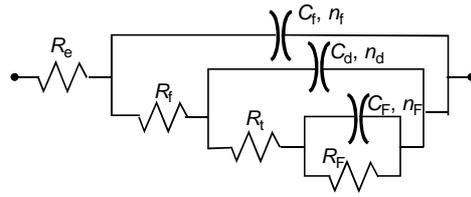


Figure III-10: Schémas du circuit équivalent 3RC.

R_f : Résistance de la conduction ionique à travers le film d'inhibiteur,

C_f, n_f : Capacité représentant la propriété diélectrique du film, et coefficient d'aplatissement des diagrammes de Nyquist,

R_t : Résistance de transfert de charge,

C_d : Capacité de double couche,

R_F : Résistance faradique des produits de corrosion accumulés à la surface,

C_F : Capacité faradique du processus oxydoréduction des produits de corrosion.

Les résultats de l'ajustement de paramètres par simplexe sont représentés sur le tableau III-4 :

[MTS] mM	R_f $k\Omega.cm^2$	C_f $\mu F.cm^2$	R_t $k\Omega.cm^2$	C_d $\mu F.cm^2$	R_F $k\Omega.cm^2$	C_F $\mu F.cm_2$	E %
0	--	--	0.424	181	0.300	8.88E3	-
0.1	0.133	30.8	2.04	12.5	16.5	392	79.2
1	1.33	0.686	2.30	11.5	70.6	61.4	81.5
10	0.711	0.560	4.19	75.3	106	21.2	89.9

Tableau III-4 : Effet de concentration du MTS sur les différents éléments constitutifs du circuit électrique équivalent 3RC représenté sur la figure III-10.

On constate que la résistance du film R_f est maximum pour la concentration de 1 mM en MTS, alors que C_f diminue quand la concentration d'inhibiteur augmente. Ces variations indiquent un épaissement du film formé et la diminution de la perméabilité à travers ce dernier. En accord avec la variation de R_f , C_d est minimum pour la concentration du MTS à 1 mM..

A partir des valeurs de R_t obtenues par l'ajustement de paramètre, nous avons calculé l'efficacité inhibitrice par la relation suivante :

$$E\% = 100 \frac{R_t - R_{t,0}}{R_t} \quad (56)$$

L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 90 % pour une concentration de 10 mM en MTS en accord avec ceux obtenues par les courbes voltamétriques. En revanche, pour des concentrations en MTS plus faible, l'efficacité calculée par le spectre d'impédance ne montrent pas de passage par un maximum. Il est possible que l'ajustement de paramètres n'ait pas pu bien séparer la contribution de $R_f - C_f$ et $R_t - C_d$.

La valeur de R_F augmente et C_F diminue avec la concentration en MTS. Avec les données de $R_f - C_f$, le MTS va rendre le film de surface plus épais mais nettement moins réactif. Ceci explique le meilleur comportement passif observé sur les courbes courant – potentiel sur la figure III-5 avec la concentration en MTS la plus élevée.

ii- Effet du temps d'immersion

La figure III-11 représente les diagrammes d'impédances tracés à circuit ouvert à différents temps d'immersion pour deux concentrations en MTS.

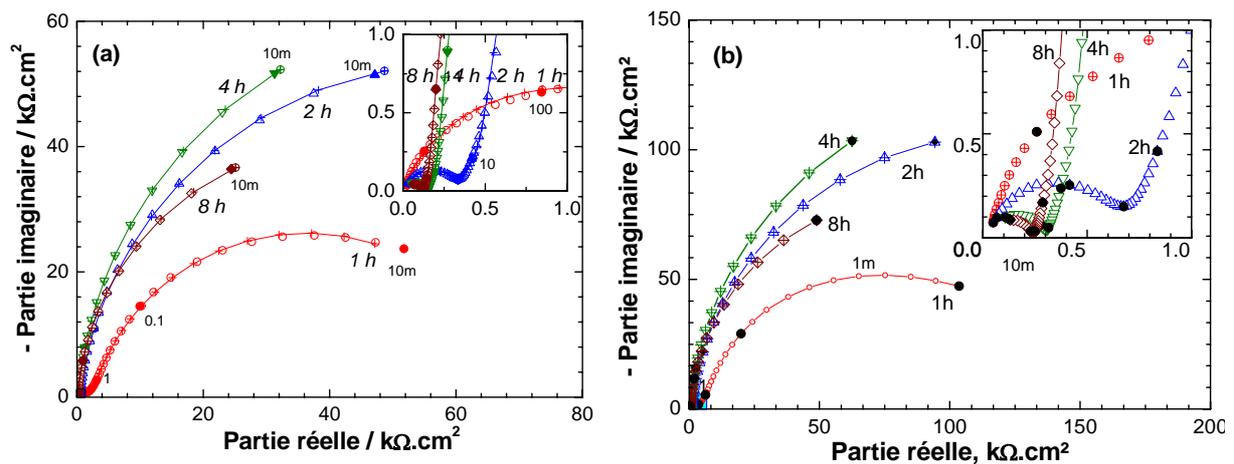


Figure III-11: Variation en fonction du temps d'impédance du Cu / NaCl 3% + 1 ppm S^{2-} + $X[MTS]$, (a) 1mM, (b) 10 mM en MTS.

Nous constatons que la résistance R_f qui se manifeste en hautes fréquences diminue continuellement avec le temps de l'immersion. Cette résistance, pour un temps de l'immersion donné, est plus grande quand la solution contient plus du MTS. Le film formé à la surface de l'électrode sera donc plus imperméable quand la concentration croît, mais son effet barrière diminue avec le temps. Par ailleurs, nous constatons que la résistance de polarisation (R_p) pour la concentration en MTS donnée, passe par le maximum vers 4 heures de l'immersion. Au-delà elle tend à diminuer. En revanche, R_p augmente quand sa

concentration croît. Les résultats de calcul pour la première heure d'immersion sont représentés sur la figure III-12.

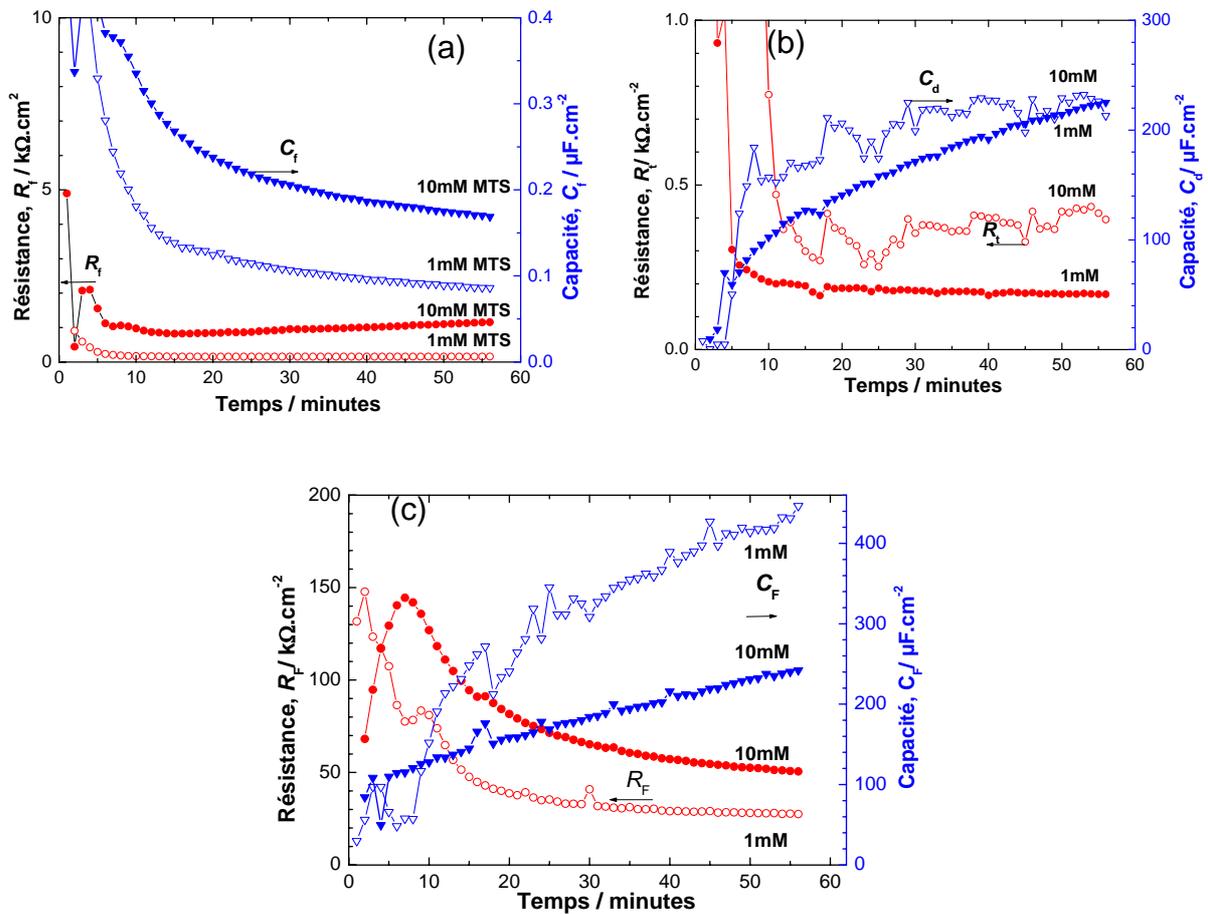


Figure III-12: Evolution de différents éléments du schéma électrique équivalent 3RC des résultats présentés sur la figure III-11.

La figure-III-12a représente la variation en fonction du temps des paramètres R_f (résistance du film) et C_f (capacité du film) correspondant à la première boucle capacitive. Pour la concentration en MTS du 1 mM, R_f diminue durant les 4 premières minutes d'immersion, après elle se stabilise pendant deux heures puis elle continue d'augmenter légèrement. Ce comportement est dû à la variation de perméabilité du film formé à la surface.

A l'aide de la relation (57), nous avons évalué l'épaisseur de la couche formée à la surface.

$$d = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{C_f} \quad (57)$$

L'épaisseur du film, pour la concentration en MTS égale à 10 mM, est évaluée à 44 nm et la masse correspondante est de $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenue dans la partie III-2.1.3. Dans ce cas la densité spécifique apparente est égale 1.3. Les valeurs

de C_f peuvent être attribués à un film d'inhibiteur de type organique. La diminution de C_f avec le temps peut être expliquée par un épaissement du film formé.

Pour la concentration de 10 mM, R_t diminue au cours des premiers temps d'immersion puis elle augmente lentement. Ceci traduit une amélioration du pouvoir protecteur. Les valeurs de C_d sont de l'ordre de $200 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, une certaine augmentation de la rugosité de surface est donc attendue.

Le couplage des résultats obtenus par MECQ et SIE est en faveur du film organique ou le complexe Cu - MTS, nous allons essayer de vérifier cette conclusion par l'analyse de surface. D'abord, la composition élémentaire du film a été analysée par EDS.

III 2.1.5 Analyse de surface

L'objectif de cette étude est d'une part vérifier l'hypothèse sur la formation d'un film d'inhibiteur à la surface du cuivre et d'autre part d'essayer de voir sous quelle forme se trouve le MTS à la surface.

i- Analyse par EDS

Dans cette partie, le cuivre a été poli à miroir avec l'alumine afin d'obtenir une surface de qualité optique moins diffusante qu'une surface obtenue par polissage au papier émeri (grade 1200) comme les travaux précédents. Ce polissage rend plus aisée une détection optique des composés qui se trouvent à la surface.

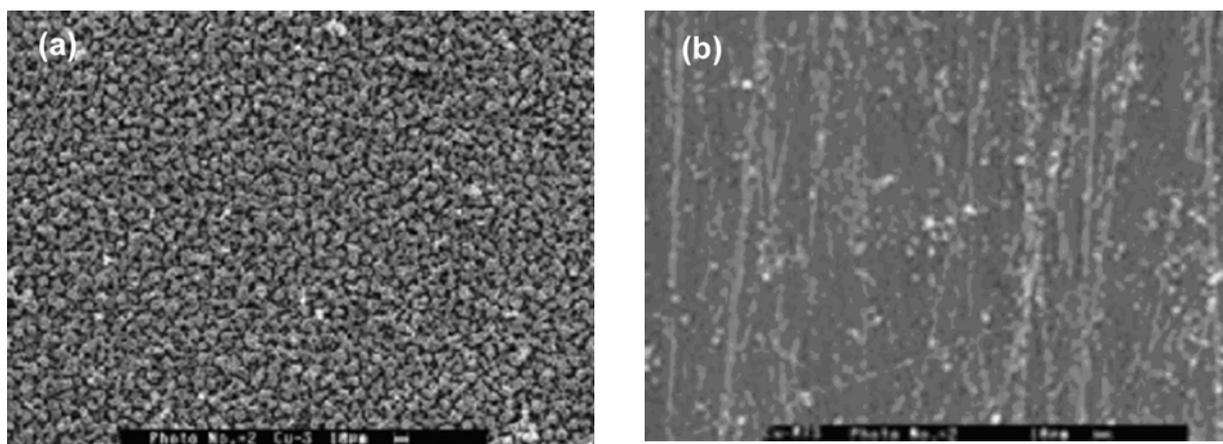


Figure III-13: Images MEB de la surface d'une électrode de cuivre après 4 jours d'immersion dans NaCl 3 % + 1 ppm en S^{2-} , (a) sans MTS, (b) avec 10 mM en MTS.

L'observation au MEB de la surface après immersion dans NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm en présence de 10 mM en MTS pendant 24 h au potentiel libre de corrosion (figure III-13b) montre la

dégradation de surface nettement moins marquée que celle observée en absence d'inhibiteur (Figure III-13-a).

L'analyse d'élément par EDS (figure III-14) montre l'apparition des pics attribués à l'azote, et au carbone quand le MTS est ajouté dans la solution. Ces pics n'apparaissent pas dans le cas de l'échantillon témoin. Leur présence confirme l'adsorption de l'inhibiteur. Comme l'échantillon est soigneusement rincé à l'eau permutée avant le transfert dans la chambre de la MEB, le MTS sera plutôt chimisorbé sur le cuivre. Le pic de S est dû aux ions sulfures présents dans la solution dans le cas de l'échantillon témoin et sans doute à l'inhibiteur en sa présence.

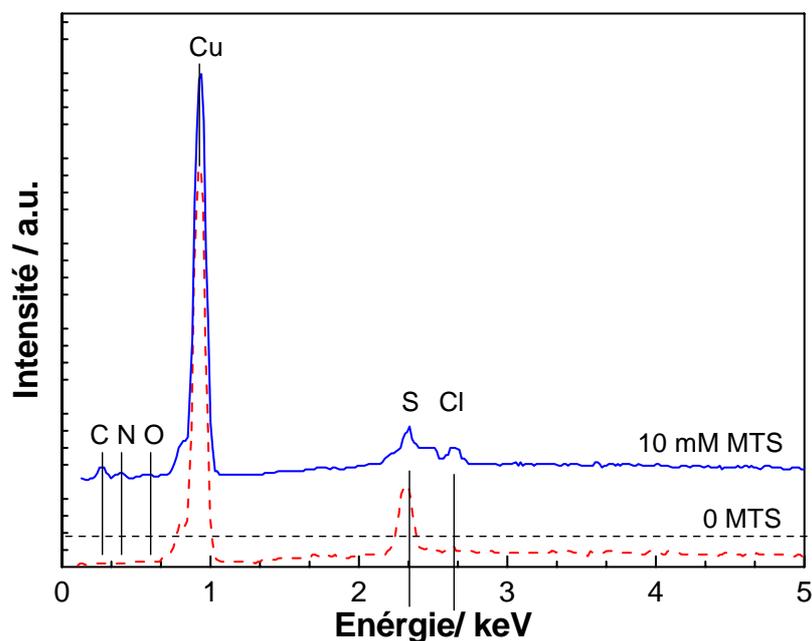


Figure III-14: Spectre EDS obtenu sur la surface du cuivre : (a) après 4h dans NaCl 3 % 1 ppm S²⁻, (b) après 4 h dans NaCl 3 % + 1 ppm S²⁻ + 10 mM en MTS.

ii- Diffraction des Rayons X

Pour confirmer les résultats d'analyses obtenus par EDS, nous avons aussi réalisé une analyse de la surface par diffraction aux Rayons X (figure III-15). En présence du MTS, nous constatons la disparition des bandes apparues vers ($2\theta = 13.4, 14.4, 14.9$) et ($2\theta = 16.9, 20.6, 21.7$) qui caractérisent respectivement la présence de la covellite (CuS) et la chalcocite (Cu₂S). En revanche, seules les bandes de la cuprite Cu₂O (16.4) et du cuivre massif (19.4, 22.6) persistent sur le spectre. La disparition des bandes correspondant à la covellite et à la chalcocite est due à la formation d'un film d'inhibiteur à la surface d'électrode qui joue le rôle d'une barrière contre les ions sulfures. Ceci confirme le résultat obtenu par EDS et la présence

de carbone et d'azote à la surface. Etant donné l'importance du gain de masse et le faible signal de Cu_2O en solution en présence de l'inhibiteur, il y a bien une formation du film constitué du MTS, peut-être un complexe $\text{Cu(I)} - \text{MTS}$ mal cristallisé.

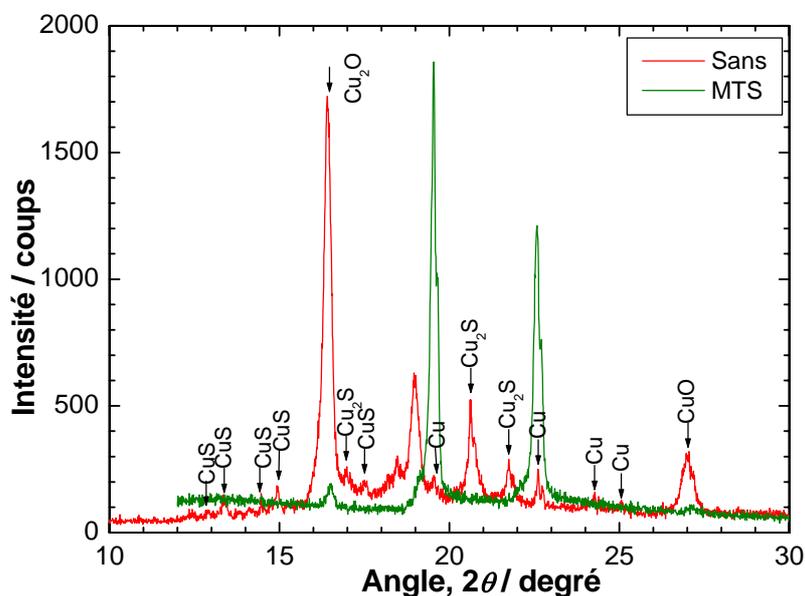


Figure III-15: Spectre d'analyse par diffraction des Rayons X du cuivre dans une solution NaCl 3 % + 1 ppm $[\text{S}^{2-}]$ Après 4 jours d'immersion.

iii Analyse Raman

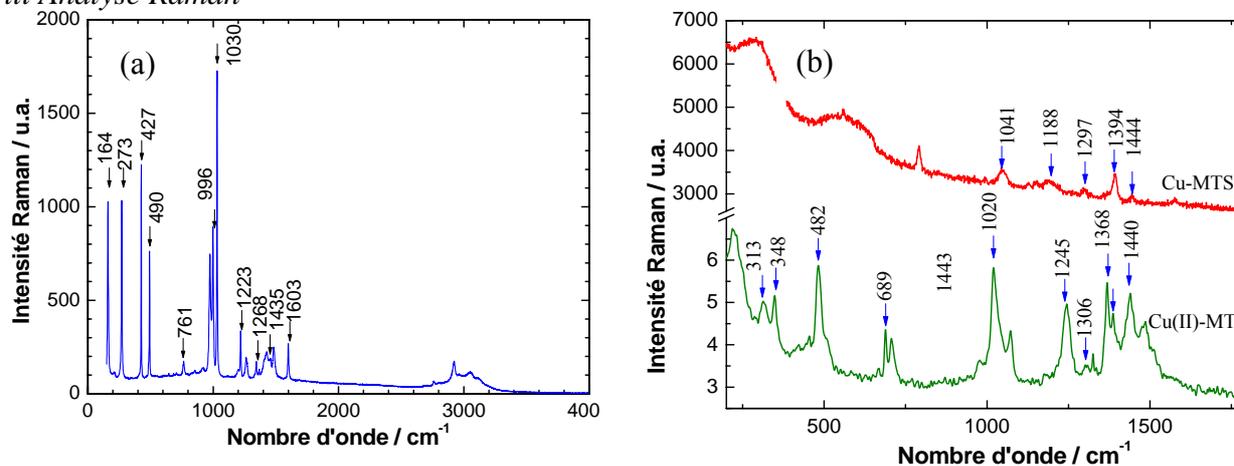


Figure III-15a : Spectre Raman ex situ, après 4 jours d'immersion NaCl 3 % + 1 ppm S^{2-} avec 10 mM MTS : (a) MTS cristallin, (b) cuivre traité et complexe Cu(II)-MTS .

La Figure III-15a représente à la fois les spectres Raman ex situ d'une électrode du cuivre traité avec l'MTS pendant 4 jours et du complexe Cu(II)-MTS d'une part et d'autre part le spectre du MTS cristallin. La comparaison entre le spectre Raman du complexe et celui du cuivre traité montre la présence que de deux dans commune entre $(1440-1445) \text{ cm}^{-1}$ et entre $1298-1306 \text{ cm}^{-1}$ ceci est insuffisant pour confirmer la formation du complexe Cu(II)-MTS. Mais la présence de la bande observée vers les 800 cm^{-1} peut être attribuer à l'existence d'une liaison Cu-C-S résultat cité par Nakamoto [91] qui indique que se types de vibration apparaît vers les $778-862 \text{ cm}^{-1}$.

III 2.2 Effet inhibiteur du benzotriazole (BTA)

Dans cette partie, par les mêmes techniques et les conditions expérimentales similaires, nous avons étudié l'influence du BTA sur le comportement du cuivre dans une solution de NaCl 3 % en présence de S^{2-} 1 ppm. De même, nous avons fait appel à la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman pour identifier la nature du film formé à la surface.

III 2.2.1 Mesures chronopotentiométriques

La figure III-16 montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion (E_{corr}) du cuivre dans NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm à différentes concentrations en BTA. Nous constatons que l'addition du BTA déplace sensiblement E_{corr} vers des valeurs plus positives et que ce déplacement est plus important que la concentration en BTA augmente. Pour 1 mM BTA, E_{corr} est égale 180 mV alors que pour 10 mM elle est de 90 mV. Ce changement de potentiel peut être interprété par la formation du film protecteur plus efficace au processus anodique.

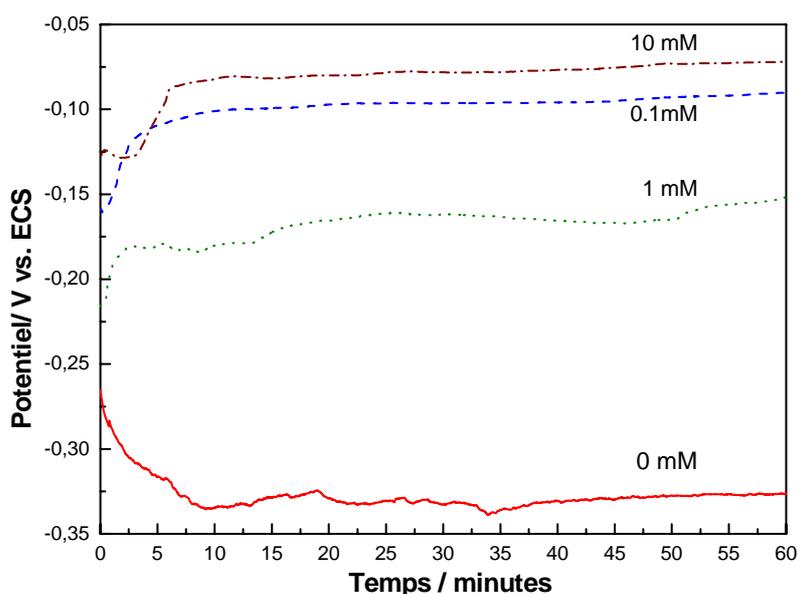


Figure III-16: Evolution du E_{corr} Cu / NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm à X [BTA].

III 2.2.2 Mesures voltamétriques

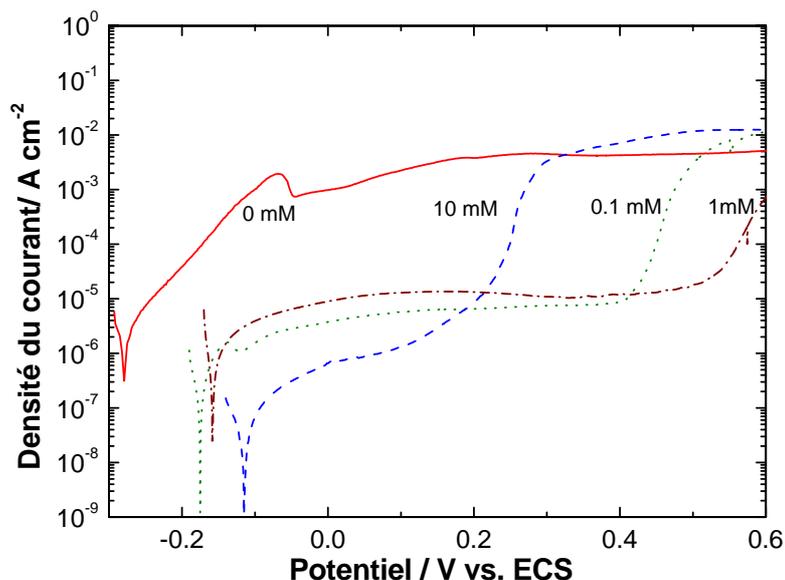


Figure III-17: Courbes courant tension anodiques du cuivre dans NaCl 3% + 1 ppm [S²⁻] + X [BTA].

La figure III-17 représente les courbes de polarisation anodiques à différentes concentrations en BTA tracées après une heure de maintien au circuit ouvert. Nous constatons un changement de l'allure similaire au cas de l'ajout du MTS : une forte diminution de la densité de courant par le renforcement de l'état passif dès l'ajout de 0.1 mM en BTA. La densité de courant de passivité est de l'ordre de 1 mA.cm⁻² pour le témoin passe en dessous de 10 μA.cm⁻² en présence du BTA.

L'application de l'équation de Stern - Gery nous a permis d'évaluer la densité du courant de corrosion. Le tableau III-5 représente les résultats de la régression non linéaire. L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs obtenues est de 91 % dès l'ajout de 0.1 mM en BTA, cette valeur atteint 99.8 % pour la concentration de 10 mM. Les courbes voltamétriques et une très grande efficacité inhibitrice suggère que le BTA renforce la passivité du cuivre en empêchant la dissolution du cuivre en Cu²⁺.

Anodique			
[BTA] (mM)	E_{corr} (V _{ECS})	j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E (%)
0	-0.280	3.11	-
0.1	-0.180	0.254	91.3
1	-0.156	0.111	96.4
10	-0.023	0.0134	99.8

Tableau III-5: Paramètres de corrosion calculé par l'équation de Geary-Stern pour le cuivre dans une solution de NaCl 3 % + 1 ppm S^{2-} à différentes concentration en BTA.

III 2.2.3 Mesures gravimétriques

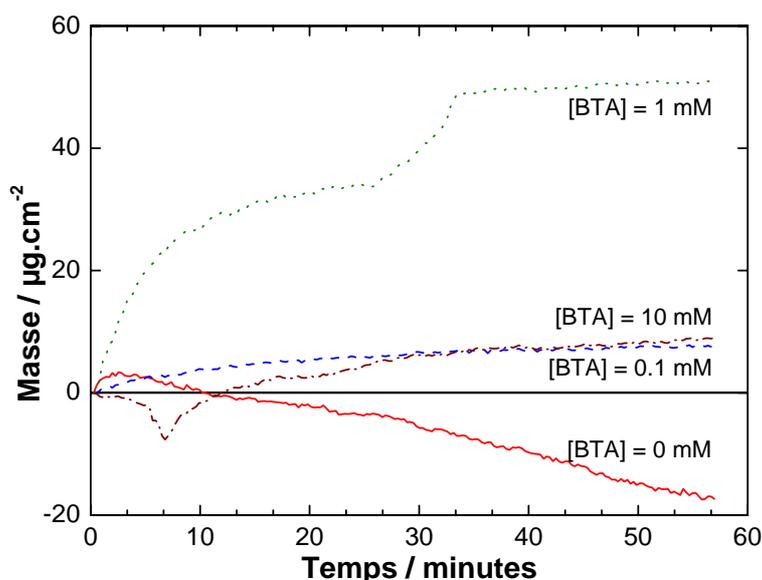


Figure III-18: Variation de la masse du cuivre électrodéposé en fonction du temps, dans NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm en absence et en présence du BTA à différentes concentrations.

La figure III-18 montre la variation de la masse pendant une heure dans une solution de NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm à différentes concentrations en BTA. L'examen de ces courbes montre un gain de masse important $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une concentration de 1 mM en BTA, alors que pour 0.1 et 10 mM le gain de masse est de $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous avons noté également une diminution de masse au début de l'immersion pour la concentration en MTS de 10 mM. Les résultats chronopotentiométriques, voltamétriques et gravimétrique, montrent que l'excès du MTS (10

mM) nuit l'efficacité inhibitrice du MTS. Le meilleur résultat semble se situer entre 0,1 et 1 mM, mais diffère légèrement d'une méthode utilisée à l'autre.

Après la formation du film nous avons réalisé une réduction dans les conditions citées dans le paragraphe II.2.1.3.

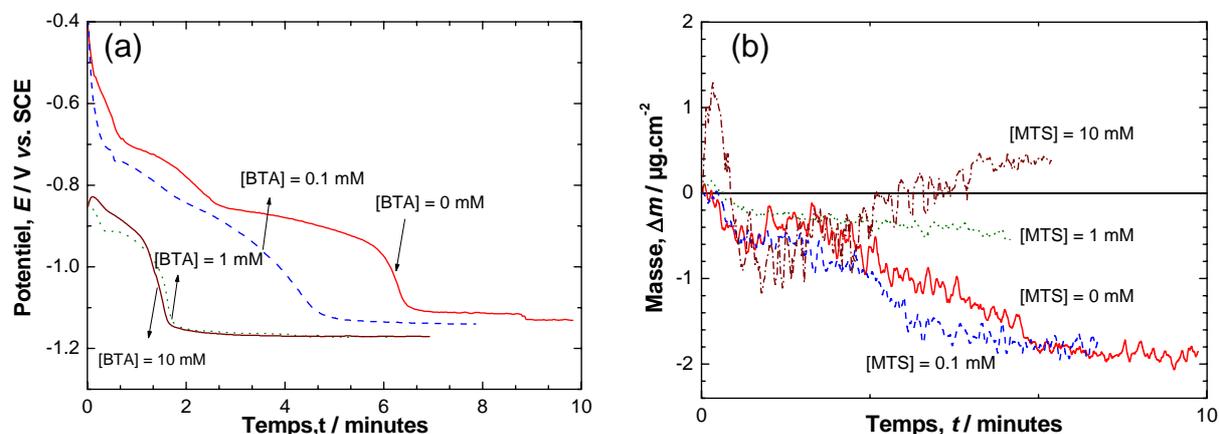


Figure III-19: Variation du potentiel : (a) et la masse, (b) en fonction du temps lors de la réduction galvanostatique.

L'examen de ces courbes montre qu'en présence du BTA, les courbes potentiel -temps ne révèlent qu'un seul palier (Figure a) alors que les deux paliers sont visibles en absence de l'inhibiteur. Le BTA semble supprimer complètement la formation de Cu_2S , et seule Cu_2O est une espèce réductible. La variation de masse observée (Figure b) lors de la réduction est beaucoup plus faible que celles observées sur la figure III-18. Il semble donc que le BTA forme des espèces non réductibles tout au moins dans des conditions expérimentales imposées, à la surface de l'électrode. Alors, l'évaluation de la masse apparente devient hasardeuse, comme le confirme nos maintes tentatives. C'est pourquoi nous ne présentons pas ces résultats ici.

Les résultats de chronopotentiométrie, voltamétrie et gravimétrie sont donc en faveur de la formation d'un film protecteur très contre la dissolution du cuivre.

III 2.2.4 Impédance électrochimique

Comme précédemment, nous allons présenter successivement l'effet de concentration sur le spectre d'impédance après une heure de l'immersion dans un milieu agressif en présence du BTA, ensuite son évolution dans une durée d'expérience plus longue pour la concentration en BTA de 10 mM.

i- Effet de la concentration du benzotriazole

La figure III-20 représente les spectres d'impédance du cuivre dans NaCl 3 % + S²⁻ 1 ppm à différentes concentrations en BTA obtenus après une heure de maintien au circuit ouvert.

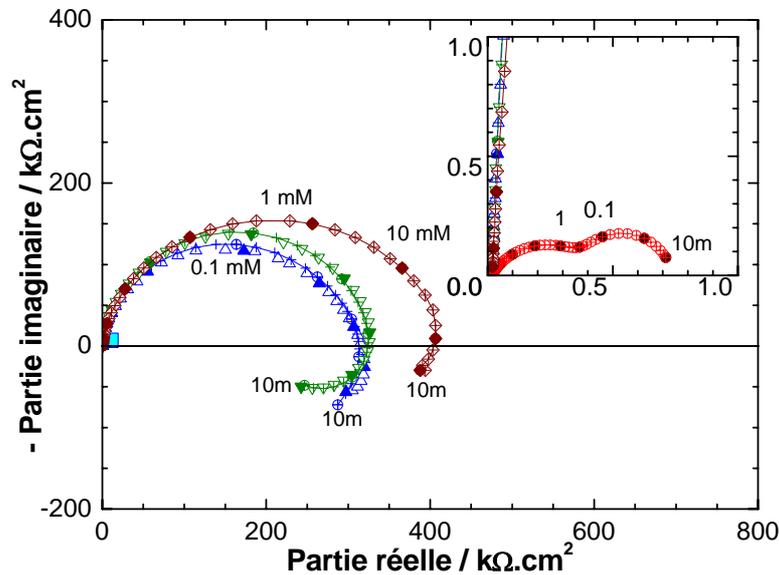


Figure III-20: Effet de la concentration du BTA sur la corrosion du cuivre dans NaCl 3 % + 1 ppm S²⁻.

Nous remarquons tout d'abord la différence de comportement aux basses fréquences en présence et en absence de l'inhibiteur. La boucle capacitive en milieu sans inhibiteur devient inductive en présence du BTA. Le module d'impédance augmente beaucoup dans tout le domaine de fréquence. La résistance de polarisation R_p passe de 1 kΩ.cm² en solution témoin à 300 kΩ.cm² pour 10 mM en BTA. Pour représenter ces résultats, nous avons utilisé un circuit électrique composé de deux couples R-C reliés eux-mêmes en gigogne et une couple R-L. Le schéma électrique équivalent est illustré sur la figure III-21.

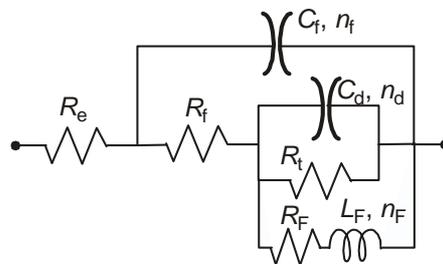


Figure III- 21 : Schémas du circuit équivalent 2RC-1RL.

Les différents éléments de ce circuit sont assimilés aux paramètres suivants :

- ✓ R_e : résistance d'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.
- ✓ C_d et R_t : sont les éléments du circuit RC classique avec la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge.
- ✓ C_F et R_F : représentent l'impédance faradique mettant en jeu les produit de corrosion formés.
- ✓ R_L L_1 : traduisent un couple RL en série ou l'inductance témoigne de la dissolution du cuivre ou l'adsorption- désorption d'inhibiteur, en l'occurrence le benzotrazole.
- ✓ n_d et n_F correspondent aux coefficients de distribution de type Cole-Cole.
- ✓ f_{RL} représente la fréquence caractéristique de la boucle inductive.

A partir des valeurs de R_t nous avons évalué l'efficacité inhibitrice du BTA et les résultats sont représentés sur le tableau III-6. L'efficacité inhibitrice atteint plus de 99 % en accord avec celle évaluée par la voltamétrie pour 10 mM de BTA, alors que pour des concentrations en BTA plus faibles, la méthode basée sur R_t donne une efficacité nettement supérieure à celle évaluée précédemment. Il est probable que le processus d'oxydoréduction rend la valeur de R_t en absence d'inhibiteur trop faible. En effet, le produit $R_t \cdot j_{corr}$ avec j_{corr} déterminé par la méthode voltamétrique en absence d'inhibiteur (Tableau III-5), de l'ordre de 1 mV est anormalement faible, même si cette valeur est entachée d'une erreur significative. En revanche, pour la concentration en BTA de 10 mM, ce même produit est de 65 mV, en accord avec la densité de courant anodique régie par la passivité.

[BTA] mM	R_t k Ω .cm ²	C_d μ F.cm ²	E%
0	0,424	181	-
0,1	233	0,270	99,8
1	216	0,208	99,8
10	657	1,333	99,9

Tableau III-6: Effet de concentration du BTA sur la corrosion du cuivre dans NaCl 3% + S^{2-} 1 ppm.

ii- Effet du temps d'immersion

Nous avons examiné, comme précédemment, l'effet du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur du BTA. La figure III-22 représente les diagrammes d'impédance à différentes durées d'immersion pour une concentration de 10 mM en BTA, efficacité maximale observée par SIE après une heure d'immersion.

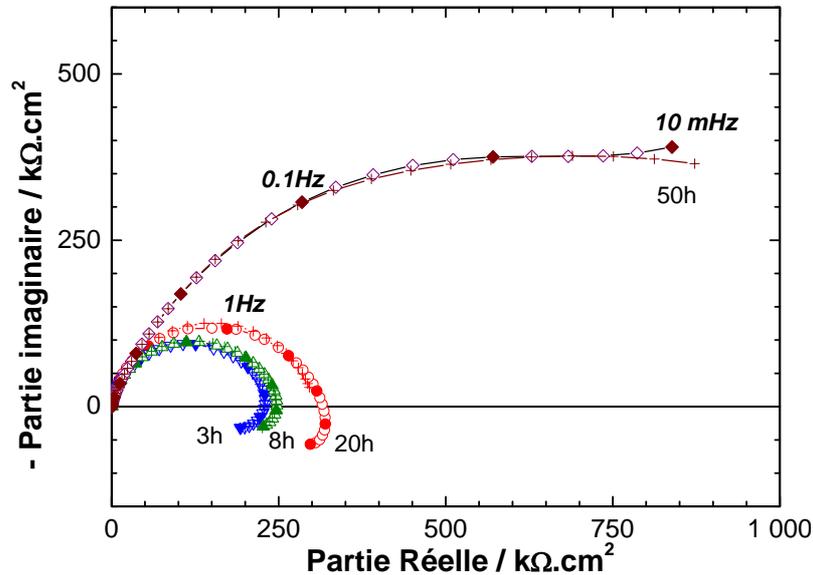


Figure III-22: Effet du temps d'immersion sur le comportement du cuivre dans NaCl 3 % + S^{2-} 1 ppm en présence de 10 mM en BTA.

Nous constatons que l'impédance augmente avec le temps d'immersion et la disparition de la boucle inductive après 50 heures d'immersion. Les résultats de calcul de l'ajustement de paramètres en fonction du temps sont représentés sur les figure III-23. La résistance de transfert de charge diminue au cours du temps, ceci indique que les processus électrochimiques se déroulant à l'interface s'accélèrent avec le temps. Ceci peut être expliqué soit avec une augmentation de la vitesse de corrosion, soit par une contribution des produits de corrosion dans le transfert de charge par l'intermédiaire d'une réaction oxydoréduction.

La capacité de la double couche quant à elle, augmente de façon progressive au cours du temps indiquant soit une augmentation de la rugosité de surface soit par l'accumulation de produit de corrosion. En effet, il a été montré [92,93,94] qu'une compétition entre l'adoption des sulfures sous forme HS^- et [40,95] le BTA peut se dérouler selon la réaction (58).



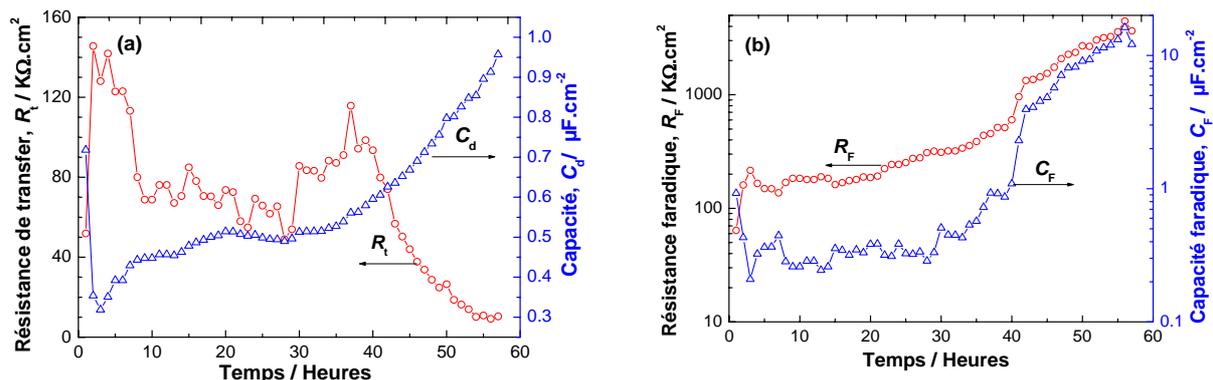


Figure III-23: Evolution temporelle des paramètres calculés par simplexe aux résultats présentés sur la figure III-22.

Avec cette hypothèse, pour notre système, il semblerait que la réaction se produit plutôt dans le sens de droite à gauche. Ainsi, les BTA adsorbés initialement seront remplacés progressivement par $Cu(HS^-)$ conduisant à la formation de Cu_2S . Cette considération est en accord avec l'apparition de la couleur noire en présence du BTA figure III-24. De plus, la diminution progressive de recouvrement par BTA s'accompagnera par une accélération de la vitesse de corrosion. Cette explication est séduisante, mais elle est contredite par l'analyse de surface par la diffraction des Rayons X comme nous pouvons le voir dans le paragraphe suivant. Le film noir observé à la surface n'est pas nécessairement le sulfure cuivreux ou cuivrique.

III 2.2.5 Analyses de surface

i- Analyse par EDS

Dans cette partie nous les échantillons sont préparés de la même façon indiquée dans le paragraphe II 2.1.5. Nous avons réalisé des photos MEB de la surface traitée par le BTA. Les résultats obtenus (Figure III-24) montrent la présence d'un film épais ($2\mu m$) sur toute la surface. L'analyse EDAX de la surface est représentée sur la figure III-25.

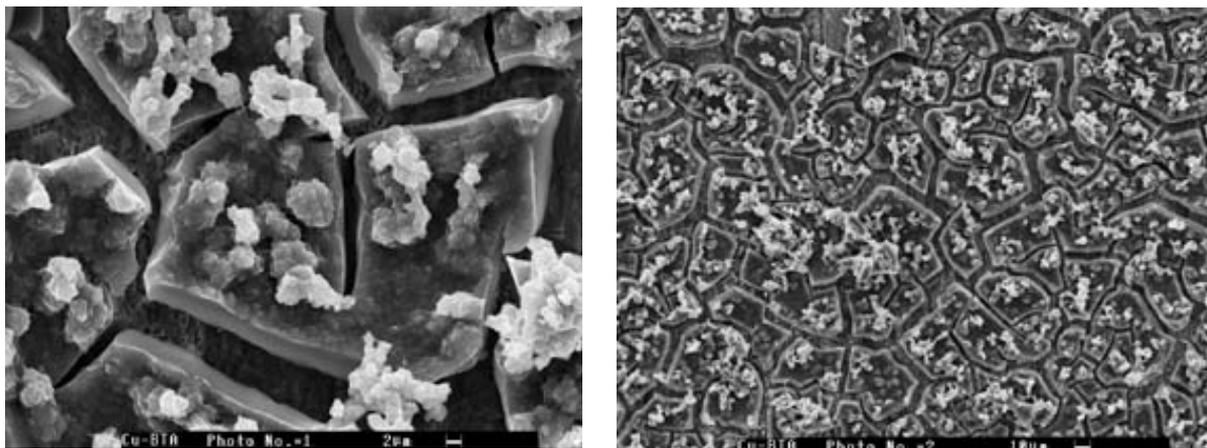


Figure III-24: Photos MEB des électrodes de cuivre avec 10 mM en BTA après 4 jours d'immersion pour deux différentes échelles de grossissement.

Le spectre EDAX obtenue montre bien la présence d'un composé organique à la surface et ceci par l'apparition des pics correspondant au carbone et à l'azote contrairement au témoin (FigureIII-14).

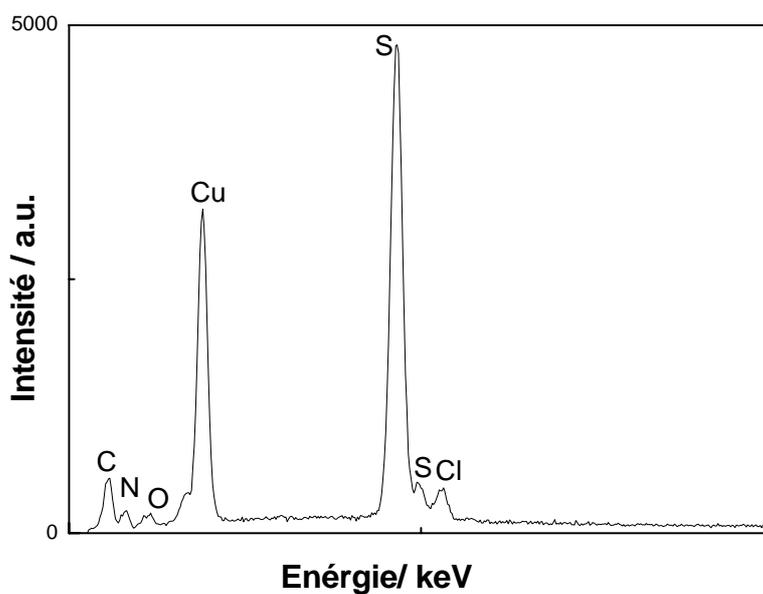


Figure III- 25: Spectre EDS obtenu sur la surface du cuivre après 4 h dans NaCl 3 % + 1 ppm S²⁻ + 10 mM en BTA.

ii- Diffraction des Rayons X

Sur la figure III-25, le spectre de diffraction des Rayons X d'un échantillon séjourné dans le milieu en présence de BTA ne présente pas de pics des CuS et Cu_2S , seul les pics caractérisant le cuivre sont observés vers 19.4 et 22.6.

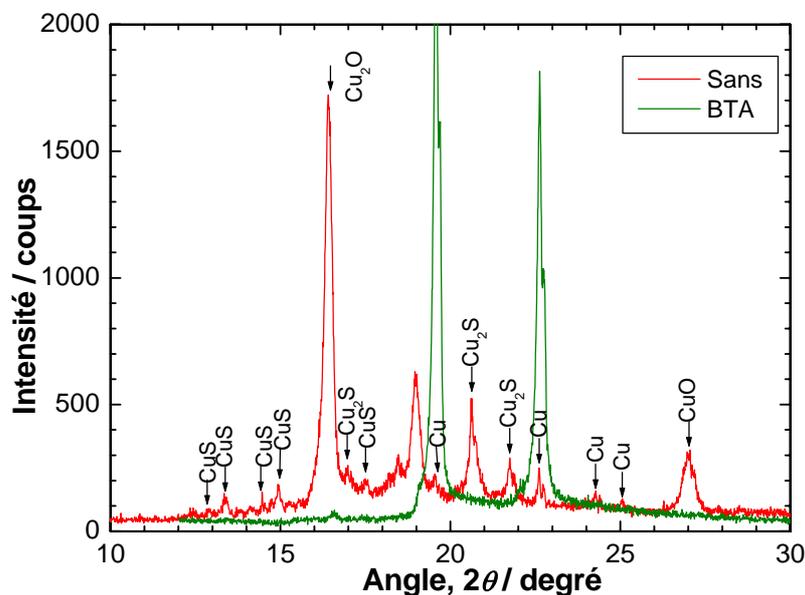


Figure III-26: Spectre de diffraction X de la surface du cuivre après 4 jours d'immersion dans une solution de NaCl 3 % + 1 ppm S^{2-} avec 10 mM en BTA.

Cependant, les photos MEB (figure III-24) ont montré la présence d'un film épais à la surface en présence du BTA, les fissures apparues sont dues à la sortie de l'échantillon du milieu aqueux et/ou la mise en sous vide pour l'observation par MEB. Ce qui est en faveur de la formation de polymère BTA ou complexe $\text{Cu} - \text{BTA}$ mal-cristallisé.

iii- Spectroscopie Raman.

L'analyse de la figure III-25 montre que le spectre Raman obtenue avec une électrode du cuivre traitée avec le BTA représente quelques bandes caractéristiques du complexe Cu(II)-BTA vers 689 cm^{-1} , 1053 , 1284 , et celle entre 1449 et 1513 . Cela confirme l'hypothèse selon laquelle le BTA agit par formation d'un complexe entre les ions Cu(II) et la molécule du benzotriazole.

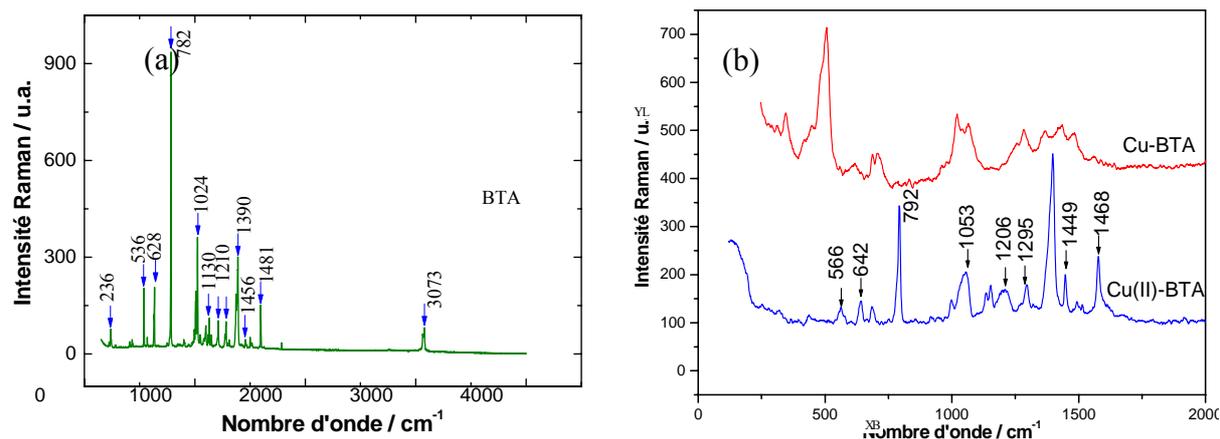


Figure III-25 : Spectre Raman ex situ,
après 4 jours d'immersion NaCl 3 % + 1 ppm S₂- avec 10 mM BTA.

III 3 CONCLUSION

L'étude de l'effet inhibiteur du 3 méthyle 1,2,4-triazole 5-thione sur la corrosion du cuivre dans NaCl 3 % en présence des 1 ppm en ions sulfures ont montré que cette molécule inhibe à la fois la réaction anodique et cathodique. Son action dans le domaine cathodique se traduit par une diminution de la pente en modifiant la cinétique de réduction de l'oxygène. Dans le domaine anodique, l'action du MTS se manifeste par une diminution considérable du courant anodique dans un large domaine du potentiel. L'état passif du cuivre apparaît alors très nettement. Le potentiel de piqûre (le potentiel plus positif de l'état passif) augmente avec la concentration en MTS. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 90 % pour une concentration de 1mM. Comparé au BTA, l'MTS agit de la même manière sur le domaine cathodique et anodique bien que l'efficacité du BTA calculée à partir des branches anodiques et de 99,8 % pour une concentration de 10 mM. Cette efficacité est supérieure à celle du MTS.

Ces résultats sont confirmés par les mesures de microbalance à cristal de quartz. En effet en présence du MTS, le gain de masse atteint une valeur maximale de $5\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors que pour le BTA il est dix fois plus grand. En revanche, la réduction cathodique du film a montré un comportement différent pour le rôle des deux inhibiteurs. Le MTS conserve les deux paliers de réduction correspondant à l'espèce Cu_2S et Cu_2O . Le potentiel du palier pour ce dernier se déplace vers des valeurs plus négatives en présence du MTS. Cette substance rend donc Cu_2O plus difficile à réduire. Pour le BTA, seule le palier correspondant à Cu_2O est appaare. Le BTA forme un film de surface, probablement le complexe $\text{Cu(I)} - \text{BTA}$ [40] qui est

imperméable à la diffusion de S^{2-} , empêchant ainsi la formation de Cu_2S . Pour le MTS, la formation du complexe $Cu(I) - MTS$ n'a pas pu être confirmée de façon décisive. Or, l'étude de son homologue le 3-phényl-1,2,4-triazole-5-thione [42] a montré que cette molécule s'adsorbe à la surface de façon perpendiculaire et que la liaison entre S^- de MTS et les ions Cu^{2+} sera établie.

En présence du MTS, les spectres d'impédance électrochimique présentent trois constantes de temps. La diminution de R_f avec le temps d'immersion suggère que le film formé perd ces propriétés barrière. Pour le BTA, au contraire, l'effet inhibiteur se renforce avec le temps en accord avec les travaux de l'équipe de Mansfeld [73]. Ils ont montré, en effet, qu'une dissolution initiale du cuivre est nécessaire pour la formation de film de l'inhibiteur. Nous avons évalué que l'efficacité inhibitrice atteint plus de 99 % après 50 h d'immersion pour la concentration en BTA de 10 mM.

L'analyse de surface par EDS et par diffraction des Rayons X nous a bien montré la présence d'inhibiteur à la surface. En effet le spectre EDS montre la présence d'atomes de carbone et d'azote qui caractérisent la présence d'un hétérocycle. Alors que par DRX l'effet inhibiteur est confirmé par l'absence des pics caractérisant le CuS , Cu_2S , CuO et Cu_2O .

Les analyses Raman nous ont permis de vérifier que c'est plutôt la formation du complexe $C(II)$ -BTA qui est responsable des propriétés inhibitrices du benzotriazole.

CHAPITRE IV

FORMATION ET CARACTERISATION DE LA PATINE DU BRONZE

Chapitre IV : Formation et Caractérisation de la Patine du Bronze

La grande majorité des alliages à base de cuivre possède la particularité de former dans de nombreux milieux corrosifs une couche protectrice ; patine. Nous pouvons envisager de définir les deux classes de patine.

- La première est celle que nous observons souvent dans les musées sur les objets archéologiques à base de cuivre et en particulier en bronze. Elle nous apparaît de couleur verte, marron sombre ou noire. Il s'agit de la patine naturelle ; son aspect esthétique plutôt agréable et la connotation de l'ancienneté en font dans l'esprit général la couleur naturelle des bronzes.
- Ces deux derniers critères ont conduit à donner aux objets en bronze contemporains l'aspect esthétique de cette patine. Ainsi on réalise par des procédés physiques et chimiques la mise en couleur de l'objet métallique par un traitement de surface approprié.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la patine synthétique. Le but de ce travail est, d'abord de mettre au point des procédés expérimentaux pour obtenir une patine représentative de celles formées sur les statues de bronze en milieu urbain. Aussi, nous pouvons obtenir une patine rapidement et reproductible en quantité suffisante. Cette étape est cruciale pour la suite de ce travail, c'est-à-dire, rechercher l'effet inhibiteur de quelques composés à base de triazole. En effet, les nombreuses statues de bronze exposées dans la ville souffrent de la corrosion prématurée due essentiellement à la pollution caractérisée par la pluie acide. Le développement des méthodes de protection fiable et facile à appliquer devient alors urgent.

IV 1 Introduction

Dans le contexte initial, principalement à l'Age du bronze (2300 à 850 av JC), l'élaboration de bronze était plutôt recherchée par l'aspect éclatant et brillant de l'objet métallique. Il apparaît comme l'aspect de l'or. Toutefois, au moment de l'abandon des objets en bronze, le processus de corrosion, qui existe déjà durant sa vie, mais à une moindre échelle, devient plus important. Il se forme alors autour de cet objet une couche complexe de produits de corrosion résultant de nombreuses interactions entre l'objet métallique et l'environnement corrosif. Au bout d'un certain nombre d'années, il s'établit un certain état d'équilibre entre l'objet et son milieu, et les processus de corrosion ralentissent. Ce qui permet de conserver les objets en

bronze jusqu'à nos jours, 3000 à 4000 ans plus tard. Cette patine, produits de corrosion, se transforme, en quelque sorte en une couche protectrice.

Mais le pouvoir auto-protecteur de la patine dépend, en premier lieu, du milieu d'abandon et de la composition et la structure métallurgique des objets. Car on peut distinguer deux types de corrosion.

- La première va développer une couche de produits de corrosion protectrice à partir de la surface originelle, conservant celle-ci. Ce qui indique que le milieu entourant l'objet est peu agressif.
- La seconde est, quant à elle, moins efficace pour la protection du substrat, car elle conduit à une dissolution du métal entraînant une perte de la surface originelle, et bien parfois il ne reste plus qu'un noyau métallique ; voire une gangue minérale informe. Le milieu d'abandon est donc agressif.

L'étape suivante, après la phase d'abandon, est la découverte de cet objet qui acquiert à partir de ce moment là un intérêt archéologique. Mais ce passage vers ce qui caractérise la vie archéologique de l'objet n'est pas sans risque. Le fait de remettre l'objet au contact d'une nouvelle atmosphère va rompre l'équilibre instauré au cours des siècles, et le processus de corrosion peut redémarrer de manière virulente. Il est alors davantage question de survie archéologique pour cet objet que de vie. C'est pour cette raison qu'il est important de pouvoir maîtriser l'état de l'objet métallique, et ceci afin de le préserver, et de conserver. Pour cela, il est nécessaire de bien comprendre quels sont les mécanismes qui régissent ce phénomène de dégradation afin de trouver à terme la meilleure protection.

Le présent travail s'inscrit dans ce contexte. Le but de ce chapitre est, à partir d'un bronze commercial, de synthétiser, de caractériser, et d'étudier la patine afin d'envisager les moyens de protection adéquate.

Avant d'aborder la partie expérimentale, nous commencerons par une revue bibliographique sur le sujet.

IV 2 Etude bibliographique

Les objets archéologiques métalliques sont d'un grand intérêt surtout pour l'étude du mécanisme de corrosion à long terme. De plus la majorité des expériences réalisées aux laboratoires qui représente la principale partie des références ne dépassent pas quelques mois. Il est donc fondamentalement important d'acquérir des informations sur l'état d'équilibre des objets métallique exposés à un environnement (sol, atmosphère, eau ou mer) dans une longue

période. Au delà de l'intérêt fondamental d'améliorer les connaissances dans le domaine de la corrosion à long terme, de telles informations aideront également les scientifiques et les conservateurs des musées à envisager les moyens adéquats de protections.

Parmi les familles d'alliages les plus étudiées, les bronzes constitue l'une des plus importantes car leur aspect de surface change de façon notable [96,97,98] lors la formation de patine. La majorité des travaux réalisée [99,100,101] sur les bronzes antiques ont essayé d'établir les caractéristiques chimiques et structurales des patines développées sur des objets pendant de longues périodes dans différents milieux ;

- enfouis dans le sol [102,103,104,105,106,107]
- exposés à l'atmosphère [108,109,110]
- en contact avec l'eau de mer [111,112,113]

Les structures de patine observées sont différentes selon l'environnement corrosif (composition chimique, pH résistivité, etc...) mais également les autres paramètres peuvent intervenir tels que les périodes historiques [114,115] et les techniques de mis en œuvres. En outre plusieurs travaux ont été réalisés, ayant pour objectif l'amélioration des méthodes de conservations et de protections contre la corrosion induite par la présence des chlorures cuivreux dans la patine [116,117,118,119] Malgré les nombreux travaux consacrés à la description des processus de corrosion, rares sont ceux abordés sur les patines naturelles et les processus régissant la formation de patine [120,121]

Etant donné que le cuivre est le principal constituant du bronze, l'étude de la corrosion de cet alliage a été souvent assimilée à celle du cuivre pur [122,123,124,125] C'est la raison pour laquelle l'étude réalisée par Graedel et coll [126] sur les patines de cuivre est considérée comme une référence pour le cuivre et ses alliages. Ainsi, il est largement admis que les alliages cuivre - étain sont recouverts d'une couche extérieure composée de sels du cuivre Cu(II) tel que la malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), la brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) ou l'atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Au dessous de cette couche, en contact avec le substrat, se trouve une couche d'oxyde rouge, essentiellement la cuprite (Cu_2O). Cependant l'étain se dissous sélectivement et une destannification est constatée. Néanmoins, plusieurs études [116,119,124] ont montré la présence de composés d'étain dans la patine, notamment pour des bronzes ayant une teneur élevée en étain [127,128,129,130], mais également pour des bronzes à teneur inférieure [131,132] Gettens [123] et Stambolov [119] ont expliqué cette présence de composé d'étain par la dissolution du cuivre dans le sol, laissant une matrice enrichie en oxyde stannique hydraté. Selon Sawada [102] les deux patines (avec étain et sans étain) peuvent coexister sur

un même objet. Un modèle unifié est alors nécessaire, il tient compte des deux types de corrosion observés dans différentes conditions d'abandon ; exposition atmosphérique enfouissement au sol ou en contact avec l'eau de mer.

Berthelot [97] et Rosenberg [133] montrent l'importance d'une approche physico-chimique pour la compréhension des altérations du matériau enfoui. Ils ont proposé une méthode simple de déchloruration locale par contact galvanique, de glycérine et d'eau. Otto [121] et Gettens [134] se sont intéressés à la caractérisation des produits d'altération sur les bronzes anciens par diffraction de Rayons X afin de définir les critères d'authenticité des objets. Organ [116] a pu établir des mécanismes d'altération, et a proposé une méthode de l'identification d'authenticité des objets. Avec et Gettens l'étude sur les bronzes archéologiques a pris un avancé significatif par application des techniques de caractérisations modernes : la spectroscopie infrarouge [115,116], la spectroscopie des électrons Auger [119], la spectroscopie de masse à ions secondaires SIMS [122], et la microscopie électronique à balayage MEB couplé avec le microanalyseur d'éléments EDS [109,135,136].

IV 2.1 Composition de la patine des bronzes

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la structure et la composition de la patine dépendent essentiellement du milieu environnant et de la durée pendant laquelle l'objet était en son contact. Les trois principaux milieux sont :

IV 2.1.1 Milieu marin

Ce milieu contient une forte teneur en chlorures, un faible niveau d'acidité et de faibles teneurs en sulfures gazeux réduits ou oxydés. Dans ce milieu, une couche de cuprite et de chalcocite (Cu_2S) se forme d'abord à la surface. Ce processus est suivi de la formation de plusieurs minéraux de cuivre tels que l'atacamite. Au sien de la structure de patine, on note la présence de petits amas de matière organique (anion d'acides organiques ou autre) jouant le rôle de liant entre les molécules afin d'obtenir une configuration stable de la structure. La croissance de la patine s'effectue alors avec l'addition d'autres espèces minérales et liantes.

IV 2.1.2 Milieu urbain

Ce milieu est caractérisé par une moyenne à forte acidité et une forte teneur en sulfures dues à la pollution. L'accroissement du niveau de pollution de ces dernières décennies provoque une altération des espèces formées auparavant qui devenaient stables. Quant à la forte teneur en sulfures, cela favorise la formation d'antlérite et de brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) par l'intermédiaire de posnjakite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$).

IV 2.1.3 Milieu rural

Dans ce milieu nous avons une faible à moyenne acidité. La présence des sulfures conduits à long terme à la formation des sulfates. Par conséquent, la patine formée contiendra un mélange de brochantite et d'antlerite ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_6$). Les différentes réactions de formation des minerais de patine sont représentées dans l'annexe 2.

La figure IV-1 résume les différentes étapes de transformation de patine avec le milieu environnant.

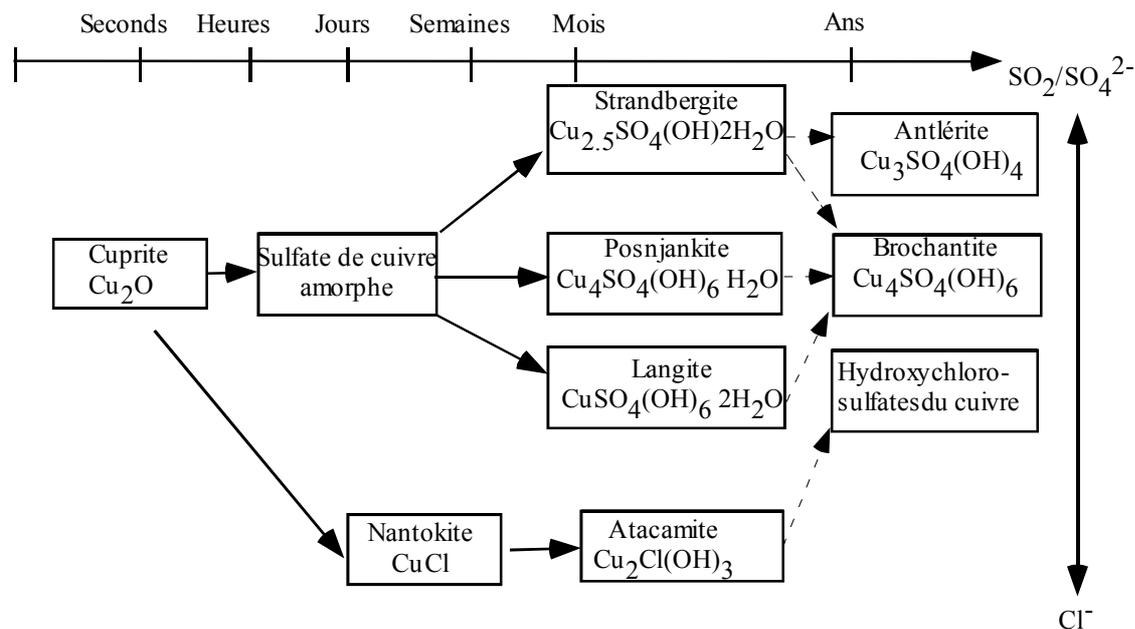


Figure IV-1 : Schéma de l'évolution de la composition de la patine avec le temps.

IV 2.2 Analyse morphologique de la patine de bronze

Robbiola et al [138] ont proposé une procédure expérimentale pour la différenciation objective des couches de patine. Ils ont effectué, sur des coupes transversales, des analyses métallographiques à l'aide de microscopie électronique à balayage, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), la diffraction des Rayons X et la spectroscopie infrarouge (SIR). Ils ont conclu que la patine peut être classée en deux types de structures.

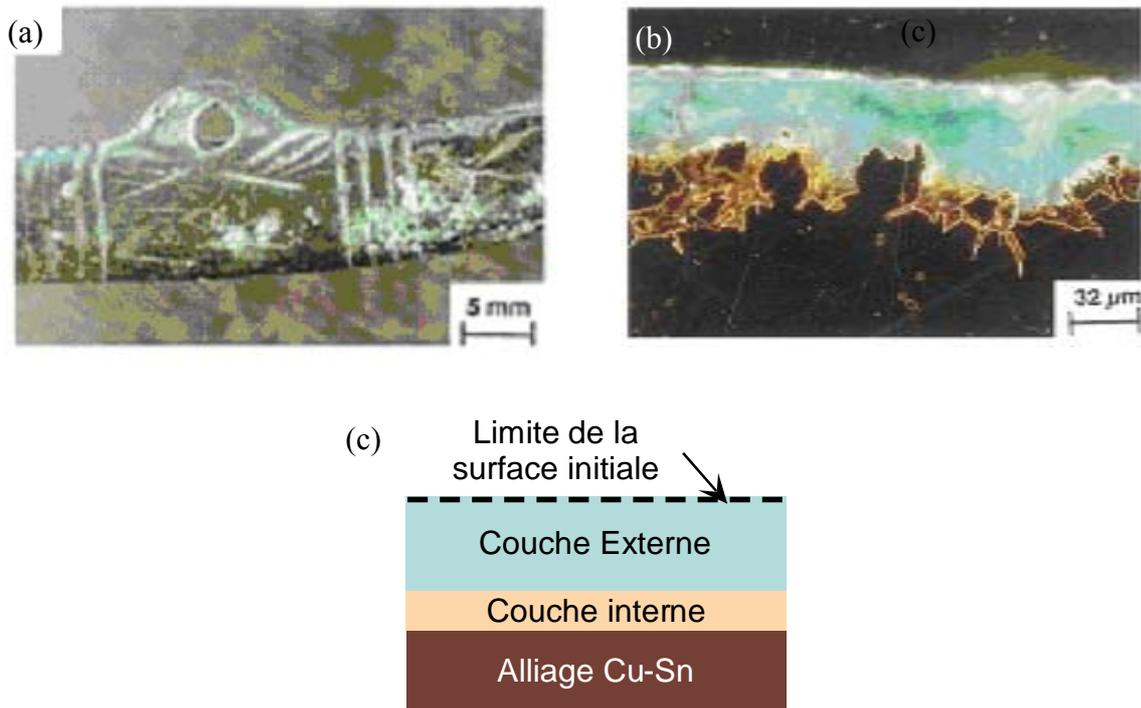


Figure IV-2 : (a) Patine type I (aiguille), (b) photo MEB d'une coupe transversale de Structure de patine Type I, (c) schémas de la structure type I.

Sur un objet de bronze, une aiguille découverte à Fort-Harrouard, Eure et Loire, datée d'environ 1250 Avant Jésus Christ, on reconnaît aisément la forme initiale de l'objet, même avec sa décoration. Il représente un exemple de la structure dite type I. La coupe transversale de ce type de patine est représentée sur la figure IV-2b. La patine formée est généralement protectrice et se trouve sous différentes couleurs : bleue, vert gris, et dans certains cas gris métallique. Elle possède souvent un aspect brillant et éclatant. Elle est généralement nommée « patine noble » [122]. Elle est constituée de deux couches facilement discernables :

- Une couche externe avec différentes couleurs (verte, bleue etc.) de 5 à 50 μm d'épaisseur, caractérisée par une teneur faible en cuivre, élevée en étain, et la présence d'élément du milieu corrosif (O, Si, P, Al, Fe, ...)
- Une couche interne en contact avec le métal de forme et d'épaisseur irrégulière, caractérisée par une teneur en cuivre inférieure à celle de la matrice initiale. Cette couche n'est pas observée dans certains cas.

La présence du cuivre combiné avec l'oxygène suppose la formation d'oxydes de cuivre, alors que la présence de sulfures (S) et du carbone (C) suggère la formation des sulfates et des carbonates du cuivre. La figure IV-c illustre le schéma de la patine du type I avec les deux couches et la position de surface initiale supposée du bronze.

La structure du type II est illustrée sur la figure IV-3. La figure IV-3a, une achete datée de la même époque et découverte sur le site voisin de la broche de Figure IV-2, montre son état de surface très corrodée avec de grosses crevasses. L'observation de la coupe transversale révèle l'existence de trois couches. La figure IV-3b représente une image MEB d'une coupe transversale de ce type de structure.

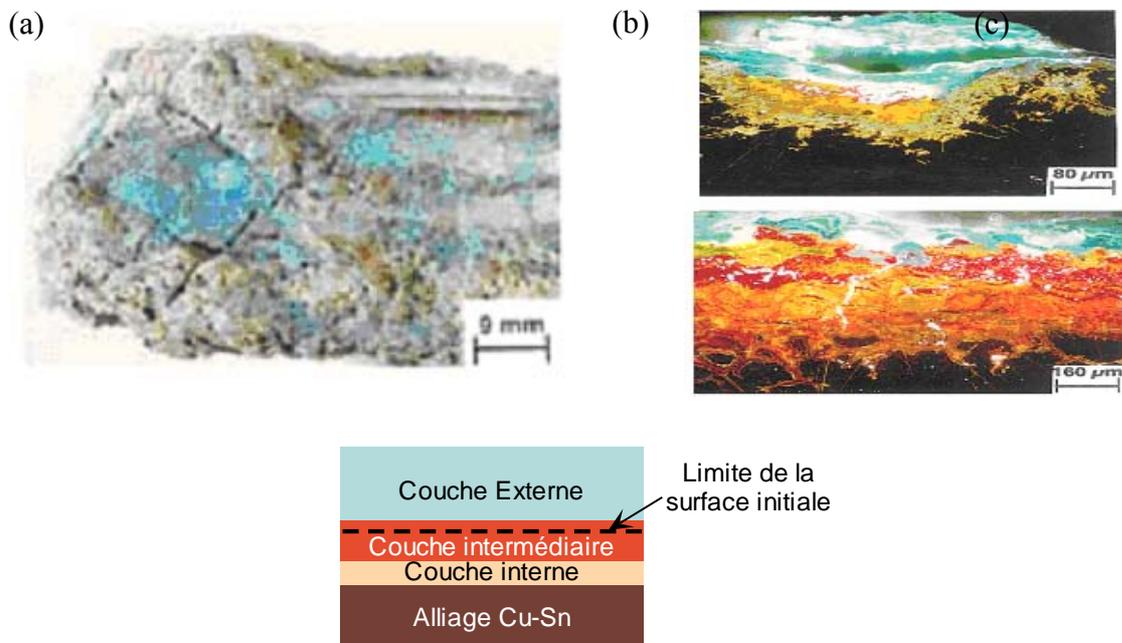


Figure IV-3 : Patine type II, (a) ancienne hache, (b) coupe transversale, (c) schéma représentative du type II.

La surface externe est de couleur rouge parfois rouge vert. Comparée à la structure I, la surface d'origine est difficilement discernable. La couche intermédiaire est constituée essentiellement de Cu_2O identifié par sa couleur rouge. Enfin une couche interne riche en composés d'étain se distingue par sa couleur jaune orange. La figure IV-3c montre une représentation schématique de la patine du type II.

Pour expliquer la mécanisme de formation de la patine type I et II, un modèle de corrosion est proposé [109] constitué de trois étapes :

- La première étape est la dissolution de l'alliage et la formation de la couche passive.
- La deuxième étape est une propagation induite par le transport de matière et l'établissement d'un état d'équilibre. En effet plusieurs études [127,128] ont montré que la vitesse de corrosion diminue avec le temps.
- L'étape 3 est une reprise de la corrosion après l'excavation de l'objet.

Il est important de noter que la couche passive se forme rapidement comparée à toute la vie de l'objet. Autrement dit, le démarrage de la corrosion date avant son abandon au sol. Ainsi, selon le niveau d'homogénéité de l'attaque, l'oxydation conduira à la formation de différentes couche extérieures : une faible dissolution de cuivre et d'étain conduira à la formation d'une couche extérieure protectrice (structure type I). Alors qu'une forte dissolution du cuivre et d'étain mènera une formation de la couche sans propriété protectrice. Dans ce dernier cas, le dépôt de produits de corrosion se déroule rapidement sans effet protecteur ou négligeable, ce qui résulte à la formation d'une structure de type II.

IV 3 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux qui seront présentés dans la suite sont répartis en trois parties principales. Nous allons commencer par un bref aperçu sur le comportement du bronze B66 disponible dans le commerce. En ce qui concerne le milieu agressif, avec les conseils éclairés de Monsieur Robbiola (LECA-Métallurgie Structurale, ENSCP), nous avons utilisé un milieu simulant une rosée de l'atmosphère urbaine : une solution aérée de $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$. Le pH de solution est de 8.5 par l'effet tampon de NaHCO_3 . Nous allons aborder ensuite les conditions de formation de la patine et les résultats de caractérisations spectroscopiques et électrochimiques. Nous terminons cette partie par l'étude électrochimique de la patine dans une solution simulant la pluie acide dans un milieu urbain et l'effet inhibiteur de certaines molécules organiques.

IV 3.1 Etude du comportement du bronze

Afin de comprendre le mécanisme de corrosion du bronze dans $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ aérée (pH = 8.5), nous avons eu recours à différentes techniques électrochimiques et analyses de surface. D'abord nous allons suivre l'évolution du potentiel du circuit ouvert en fonction du temps du système bronze / électrolyte, puis nous allons tracer les courbes de polarisations cathodique et anodique, et pour terminer nous allons réaliser des mesures de perte de masse par microbalance à cristal de quartz et d'impédance électrochimiques.

IV 3.1.1 Chronopotentiométrie

Avant d'étudier le comportement cathodique et anodique du bronze dans $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, Il est intéressant de suivre l'évolution au cours du temps du potentiel du circuit ouvert. Le potentiel libre de corrosion renseigne sur l'aptitude à former une couche passive (déplacement de potentiel vers des valeurs positives) ou au contraire la tendance à la dissolution active.

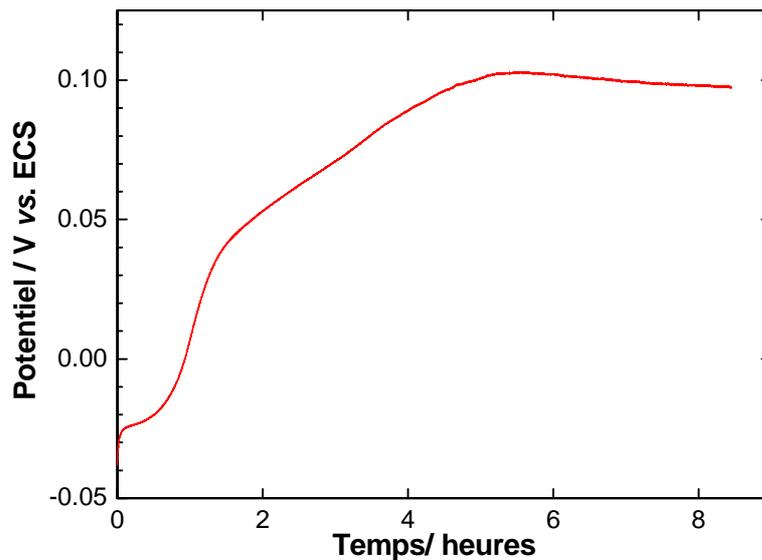


Figure IV-4 : Evolution dans le temps du potentiel de corrosion du bronze B3 dans une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

La figure IV-4 représente la courbe chronopotentiométrique en circuit ouvert en fonction du temps pour le bronze B66 immergé dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 8.5). Pour les premiers temps d'immersion le potentiel évolue rapidement vers des valeurs plus positives, puis il se stabilise pendant 15 mn à $-0.05 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Il recommence à augmenter de nouveau, de façon significative, pour atteindre une valeur de $0.1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ après six heures d'immersion.

IV 3.1.2 Courbes de polarisations

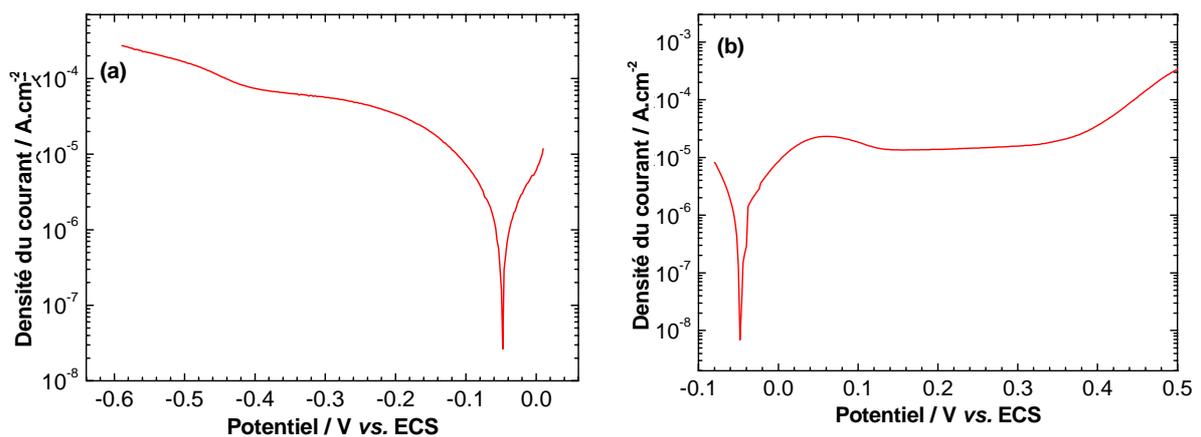


Figure IV-5 : Courbes de polarisations du bronze dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, (a) Domaine cathodique, (b) Domaine anodique.

La courbe cathodique représentée sur la figure IV-5a révèle l'existence des deux domaines : le premier domaine compris entre le potentiel de corrosion et $-0.2 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et le palier du courant

d'environ $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ jusqu'à $-0.4 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Cette densité de courant limite correspond au courant de la réduction de l'oxygène dissous. Le même comportement a été déjà observé pour le cuivre dans le chapitre II et aussi dans les travaux de Deslouis et col [139]. Ces auteurs ont clairement établi que la couche de produits de corrosion, composée essentiellement de Cu_2O , n'affecte pas ce processus cathodique : l'électrode est toujours accessible à la réduction de l'oxygène. Aux fortes surtensions cathodiques, on observe le courant dû à la formation de l'hydrogène gazeux.

La courbe de polarisation anodique, Fig. IV-5b représente trois zones :

- Zone I dans laquelle la densité de courant augmente jusqu'à une valeur maximum j_p pour $E=0.05 \text{ V}_{\text{ECS}}$.
- Zone II où la densité de courant diminue pour atteindre le palier, entre 0.05 et 0.1 V_{ECS} .
- Zone III où la densité de courant reste sensiblement constante, $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (état passif).

IV 3.1.3 Mesure gravimétrique

Ces mesures ont été réalisées à l'aide de la microbalance à cristal de quartz avec du bronze déposé par pulvérisation sous vide. Le bronze ainsi déposé est plus riche en Sn que le bronze B66 massif car sa composition est $\text{Cu}(69,6\%)/\text{Sn}(30,74)$ (la description de la technique du dépôt ainsi que les analyses EDAX et les photos MEB du dépôt sont citées sur l'annexe III).

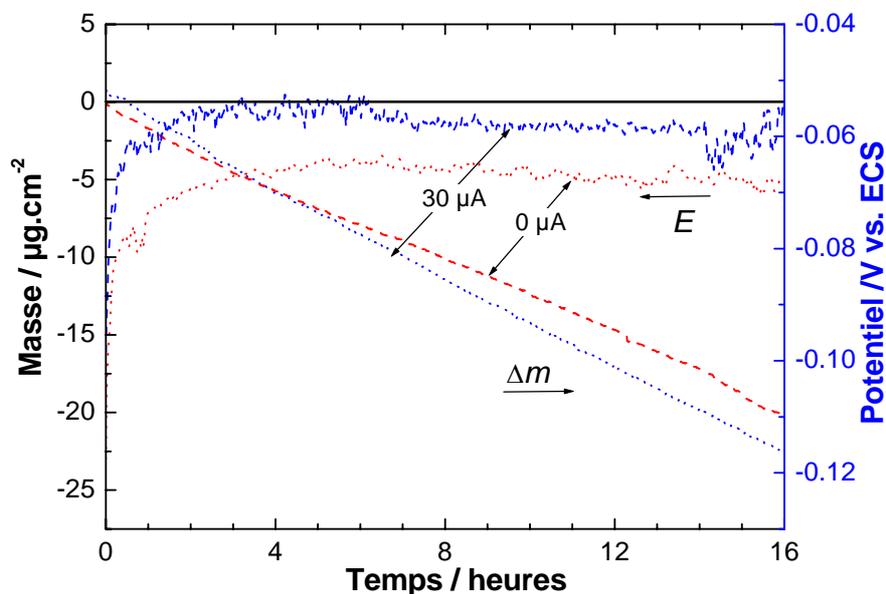


Figure IV-6 : Evolution en fonction du temps de la masse de l'électrode de bronze dans une solution de $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

La figure IV-6 représente la variation de la masse de l'électrode et le potentiel en fonction du temps au potentiel du circuit ouvert et à courant imposé de $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans une solution de $0.2\text{g L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 0.2\text{g L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$. La masse décroît avec le temps, de façon continue et régulière. C'est la dissolution du bronze. Cependant en polarisation anodique la diminution de la masse devient légèrement plus rapide, indiquée par une la pente plus raide sur la figure IV-6. On constate également une légère augmentation de la masse juste après l'immersion pour le courant global nul, ce qui témoigne de la formation de patine au courant nul.

Le potentiel du circuit ouvert est d'environ -0.07 VECS alors qu'elle se déplace d'environ 10 mV vers des valeurs plus positives sous la polarisation anodique. On note également que la variation de masse et de potentiel atteint un régime stationnaire après environ trois heures d'immersion.

La figure IV-7 représente l'évolution en fonction du temps du bilan de masse calculé à partir des résultats de la Figure IV-6. En effet, la masse observée est la différence entre la dissolution du métal (perte de masse) et la formation de patine (gain de masse). La pente négative observée sur la Figure IV-6 indique que c'est la dissolution qui domine la variation de masse, et seule une faible partie du processus anodique sert à la formation de patine. C'est la raison majeure de difficulté pour trouver une procédure expérimentale favorisant l'accumulation de la patine à la surface. Si le processus de corrosion s'accélère par l'augmentation de température, la concentration des sels utilisés ou la diminution du pH, elles peuvent accélérer également la dissolution de patine. Le bilan n'est pas nécessairement en faveur de l'accumulation de patine à la surface du bronze.

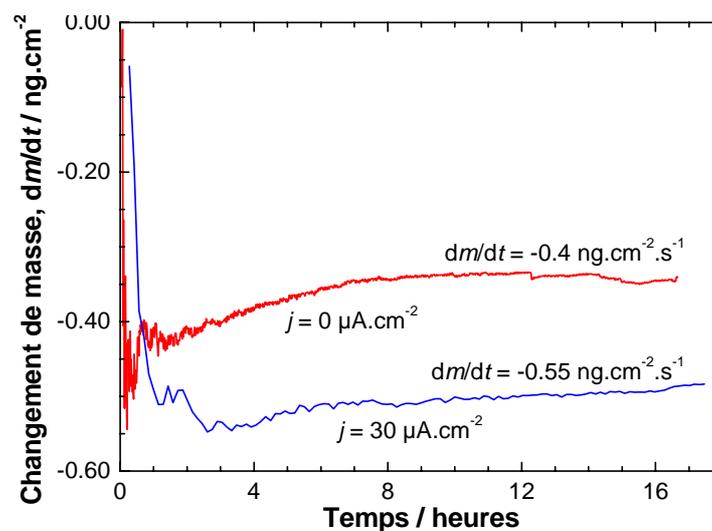


Figure IV-7 : Evolution de la perte de masse du bronze dans $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4)$ calculée à partir de la figure IV-6.

Juste après l'immersion, la perte de masse croît rapidement (en valeur absolue). Ensuite, elle diminue lentement pendant environ huit heures. Enfin, elle atteint la valeur stationnaire au-delà de cette période. A ce stade de la formation de patine, l'électrode est presque totalement recouverte de la patine bleue en présence de courant, alors qu'avec le courant nul, une certaine partie de l'électrode montre encore la couleur rouge correspondant à la formation de cuprite.

IV 3.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimie

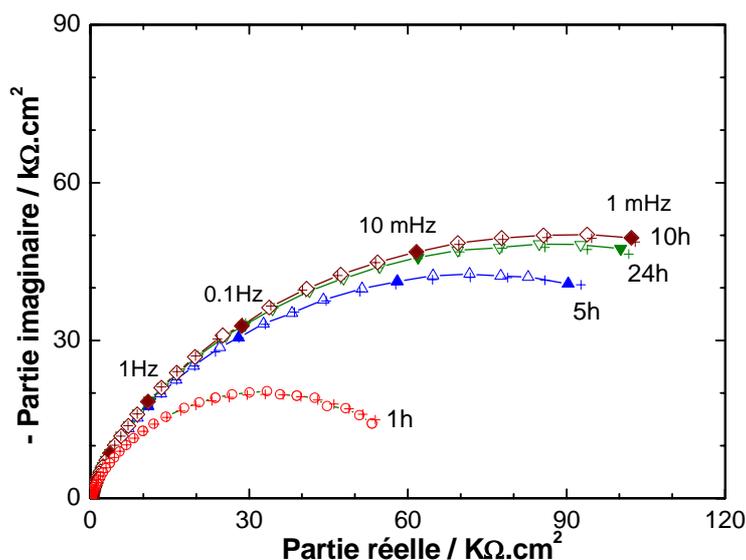


Figure IV-8 : Diagrammes d'impédance du bronze dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à différents temps d'immersion.

La figure IV-8 représente les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion du bronze dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à différents temps d'immersion. Les diagrammes révèlent un comportement capacitif dans tout le domaine de fréquences examiné et pour tous les diagrammes. Bien qu'une seule boucle est clairement visible, l'ajustement de paramètres par un calcul de régression non-linéaire ne peut aboutir à des résultats satisfaisants qu'avec deux constantes de temps jusqu'au 3 heures. Au-delà, une seule boucle est suffisante. La boucle en hautes fréquences est attribuée au transfert de charge, R_t , en parallèle avec la capacité de double couche, C_d . Celle en basses fréquences conférée au processus d'oxydo-réduction, $R_F - C_F$, de la patine formée à la surface. La figure IV-9 représente l'évolution de ces paramètres calculés par une méthode de Simplexe en fonction du temps.

La valeur de R_t diminue rapidement dès l'immersion de l'électrode, et au-delà de trois heures, sa contribution dans l'impédance globale devient négligeable. Cette variation correspond à

l'accumulation du produit de corrosion qui fait augmenter la densité de courant d'échange, en accord avec la formation de la patine. Or, contrairement à ce qui arrive fréquemment, cette augmentation de l'espèce réagissante ne s'accompagne pas avec l'accroissement de la capacité de double. Au contraire, elle décroît. En parallèle à la formation de patine, il est fort probable que se déroule la formation de la couche de l'oxyde cuivreux et de l'oxyde stannique. Ces oxydes formés entre le substrat de bronze et la patine peuvent avoir le caractère diélectrique en série avec la patine. Alors la capacité interfaciale, constituée des deux éléments reliés en série diminue avec le temps.

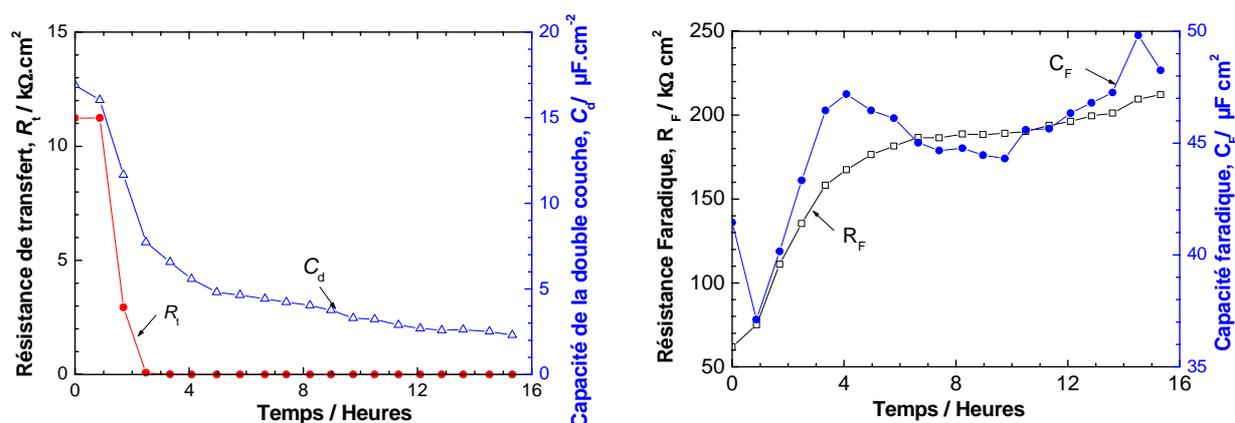


Figure IV-9 : Résistances et capacités en fonction de temps lié au diagrammes figure IV-8.

C_F croît avec le temps, au moins pendant premières 4 heures. Comme c'est une capacité associée au processus de l'oxydo-réduction de la patine formée, cette augmentation sera due à l'épaississement de la patine. L'augmentation de R_F quant à elle peut être expliquée par l'augmentation de la couche d'oxydes de nature peu conductrice qui s'intercale entre la patine et le substrat du bronze. Ainsi, le passage de courant deviendra de plus en plus difficile.

IV 3.1.5 Effet de la concentration de chlorures

Comme nous nous sommes intéressés à la formation de la patine en présence des chlorures nous avons jugé important d'étudier l'effet des ions chlorures sur la cinétique de la dissolution du bronze et les réactions cathodiques se déroulant sur ce matériau.

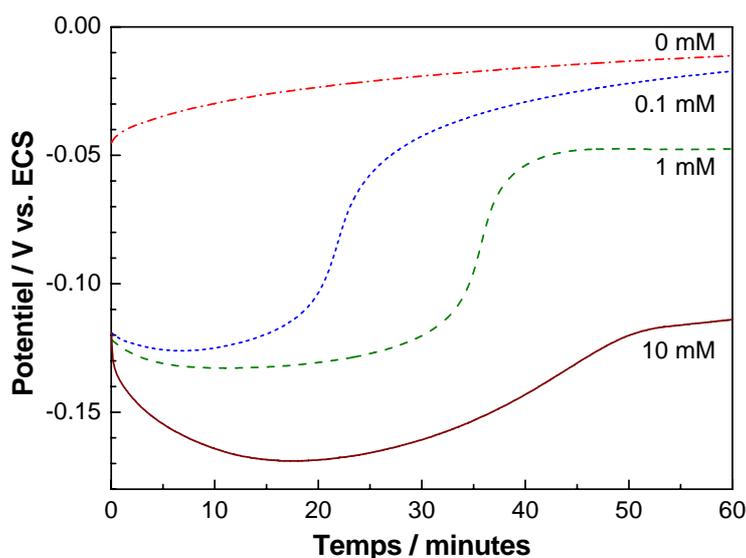
IV 3.1.5.1 Variation du potentiel au circuit ouvert

Figure IV-10 : Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction de la concentrations des chlorures dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

La figure IV-10 représente la variation du potentiel du circuit ouvert pour différentes concentrations en chlorures. En présence des chlorures, le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives pendant les premières minutes d'immersion, puis il se déplace vers des valeurs plus positives. Entre ces deux variations, la variation du potentiel marque un minimum dont la durée augmente avec la concentration en chlorures. Après 50 minutes d'immersion, le potentiel atteint sa valeur stationnaire. Plus la concentration en chlorure est élevée, plus le potentiel stationnaire est négatif. Cette variation semble indiquer que les effets de chlorures est soit accélère la réaction anodique de dissolution, soit ralentit le processus cathodique, par exemple par la formation de produits de corrosion, un sel peu soluble comme CuCl . La mesure de potentiel seul ne permet pas de discriminer d'un mode d'action de chlorures à l'autre.

IV 3.1.5.2 Courbes voltamétriques

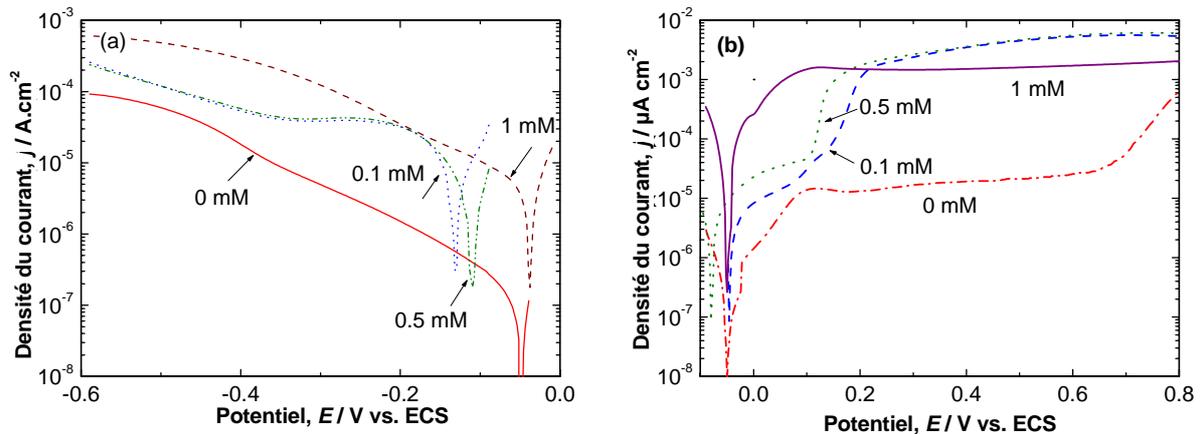


Figure IV-11 : Courbes de polarisation cathodiques (a) et anodiques (b) du bronze dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + x [\text{Cl}^-]$ après 1 heure de maintien au potentiel de circuit ouvert.

La figure IV-11 présente les courbes de polarisations cathodiques et anodiques du bronze dans une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations x en chlorures. L'électrode est d'abord laissée en circuit ouvert pendant une heure, puis les tracés cathodiques ou anodiques ont été effectués par les expériences indépendantes.

En domaine cathodique (Figure IV-11a), l'addition des chlorures entraîne une augmentation de la densité de courant par rapport à la courbe témoin. Par exemple, pour un potentiel de $-0.3 \text{ V}_{\text{ECS}}$, elle passe de $5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans le cas du témoin à $40 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et 1.3 mA.cm^{-2} respectivement pour 0.1 mM et 1 mM en ions chlorures. Sur le domaine anodique la présence des chlorures se manifeste par une diminution progressive de la largeur du palier de passivation et une hausse de la densité du courant. En présence de 1 mM en ions chlorures le palier a pratiquement disparu. Pour la variation du potentiel de circuit ouvert, c'est cette disparition progressive de l'état passif par l'effet agressif des ions chlorures qui le détermine.

La vitesse de corrosion augmente alors, environ de deux décades en présence de 1 mM Cl^- par rapport à la solution en absence de chlorure.

IV 3.1.5.3 Mesures gravimétriques

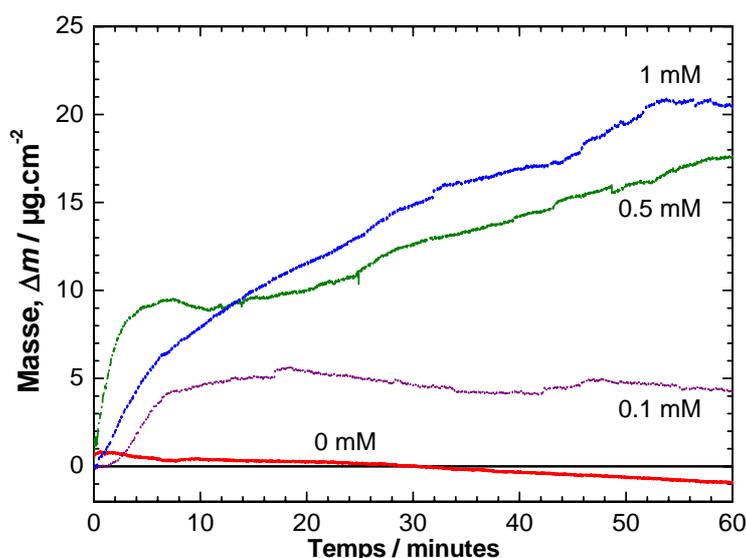


Figure IV-12 : Variation de la masse du bronze déposé sous vide en fonction du temps, dans $\text{NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + x [\text{Cl}^-]$.

La figure IV-12 représente la variation de la masse de l'électrode en fonction du temps au potentiel de circuit ouvert pendant son immersion dans une solution de $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations en chlorures. Nous observons un gain de masse dès les premières minutes d'immersion. Pour de faibles concentrations en chlorures, 0 et 0,1 mM, cependant, la masse décroît après une minute d'immersion en absence et 20 minutes pour $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mM}$. Plus la concentration de chlorures est élevée, plus la masse atteinte après une heure d'immersion est grande, $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 0.1 mM et $21 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 1 mM.

IV 3.2 Synthèse de la patine

Plusieurs recettes et méthodes de synthèse de la patine du cuivre et ces alliages sont disponible dans plusieurs ouvrages ou références, elles diffèrent selon l'objectif voulu (décoration, étude,...). Cependant l'obtention d'une patine ayant les caractéristiques proches des patines archéologiques n'est pas aisée car la patine est spécifique à chaque cas particulier avec sa propre histoire. Dans la suite de ce travail, l'effet inhibiteur de certaines molécules organiques sur la patine, il est impératif de posséder une quantité suffisante de patine identique et également représentative du système que nous nous intéressons, c'est-à-dire la patine formée sur une statue de bronze exposée dans une cité. Nous avons alors décidé de synthétiser la patine sur un bronze moderne dans un délai bref. Dans ce contexte nous avons réalisé des séries d'expériences en faisant varier différents paramètres telle que la température,

densité du courant, composition de la solution, et la durée, afin d'optimiser les conditions convenables de formation d'une patine homogène reproductible et exploitable. Nous savons cependant que plus la durée de formation est longue, mieux la patine est structurée et proche d'objets antiques. Arbitrairement, nous avons fixé la durée de formation à 24 heures.

Nous avons conservé la même solution que les essais de corrosion sans chlorure pour être représentative de la patine formée sur une statue de bronze en milieu urbain. Cependant pour accélérer la vitesse de formation de patine, le milieu de formation est thermostaté à 35°C, et l'électrode de travail est soumise à une vitesse de rotation de 1000 tours par minutes. L'imposition d'un faible courant anodique $j = 35 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, nous a permis d'obtenir la patine en quantité suffisante en 24 heures.

Après avoir formé la patine, nous avons procédé à l'identification des compositions et des structures de patines par différentes méthodes spectroscopiques : EDS, Raman, ou DRX.

IV 3.3 Caractérisation de la patine.

Nous allons examiner la patine obtenue à la fois par sa composition et structure par des méthodes spectroscopiques que par son comportement électrochimique.

IV 3.3.1 Analyses spectroscopiques

Dans ce paragraphe nous allons présenter successivement les résultats d'analyses EDS, de la Spectroscopie Raman et de la Diffraction X. Les patines obtenues en absence et en présence de chlorures sont traitées séparément.

i- Patine formée en milieu sans chlorures

La patine formée est séchée à la température ambiante (Fig. IV-13a), puis observée par MEB à différentes échelles. La surface de la patine formée est de couleur bleu turquoise.

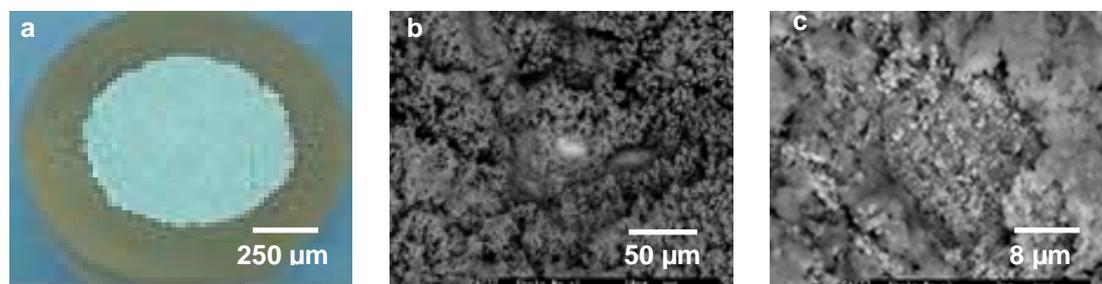


Figure IV-13 : Photos d'électrode à différentes échelles, (a) photo numérique, (b, c) photos MEB à différentes échelles.

Afin de mieux connaître la distribution des différents éléments constituant la patine, nous avons réalisé une coupe transversale. Les deux couches apparaissent alors clairement par l'image MEB ; l'externe, visible avant la coupe, est poreuse et l'interne en couleur grise.

Sur cette coupe transversale, nous avons réalisé la cartographie de distribution d'éléments par EDS. Les zones de couleur claire représentent des concentrations élevées en élément alors que les zones sombres traduisent le contraire. La couche externe contient un pourcentage plus élevé de cuivre (63%-at) que la couche interne. Cet élément, avec la présence importante d'oxygène indique qu'il se trouve sous forme d'oxydes ou d'hydroxyde. La présence des sulfures et des carbones (non-illustré ici car sa teneur est faussée par le dépôt de graphite pour l'imagerie MEB) suggère la formation de sulfates et de carbonates avec le milieu de synthèse.

L'analyse de la couche interne révèle la présence d'étain (12 %-at) et de cuivre (40 %-at) avec l'oxygène. La couche interne devrait être composée d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre et d'étain. La faible solubilité d'oxyde étain est en accord avec l'absence de cet élément dans la couche externe.

La distribution du plomb et du nickel est plus homogène que les autres éléments.

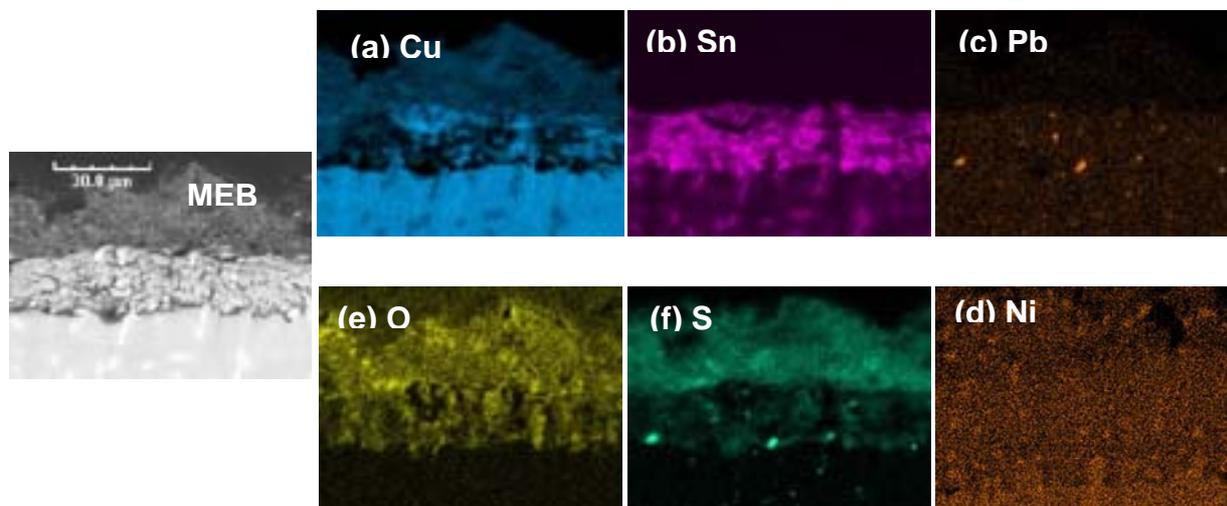


Figure IV-14 : Cartographie d'une coupe transversale de l'électrode avec la patine formée dans une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$.

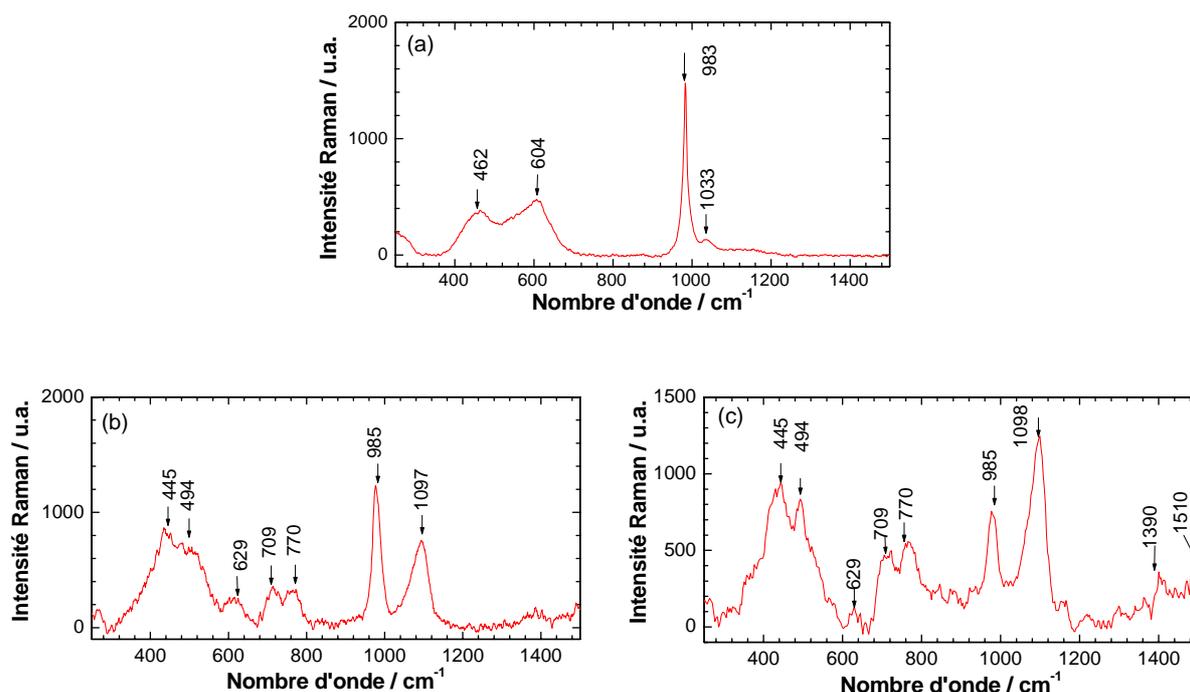


Figure IV-15 : Spectres Raman de la patine formée

dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, (a) couche interne, (b) et (c) couche externe.

La figure IV-15a représente le spectre Raman de la couche interne de patine, deux bandes larges sont observées, la première entre $430 - 490 \text{ cm}^{-1}$ et la deuxième entre $580 - 630 \text{ cm}^{-1}$ caractérisent respectivement l'oxyde de cuivre Cu_2O [140] et l'oxyde d'étain sous forme nano cristalline [141].

Pour la couche externe (Figures b et c), le spectre Raman révèle deux vibrations principales ; la première à 985 cm^{-1} caractérisant les sulfates et le deuxième à 1097 cm^{-1} correspondant aux carbonates.

La distribution hétérogène des spectres de la patine plaide à l'hypothèse selon laquelle la patine est formée des deux sulfates du cuivre différents (hydroxy-sulfate et hydroxy-carbonate) ou plutôt d'un mélange de composés comme le nakaurite $[\text{Cu}_8(\text{SO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 48\text{H}_2\text{O}]$. Malheureusement, certaines parties des spectres de ces composés sont identiques (par exemple la déformation du mode de vibration du groupe hydroxyde des sulfates coïncide avec la bande des carbonates ν_4 à $740 - 770 \text{ cm}^{-1}$, la vibration symétrique des carbonates est masquée par la vibration antisymétrique des sulfates $1050 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Cependant la bande ν_3 située entre 1390 et 1510 cm^{-1} indique la formation de malachite $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ plutôt que d'azurite $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, car la vibration de ce dernier se situe entre $1420 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ [142]. Pour les sulfates, la principale vibration (ν_1) est due à un chevauchement entre deux bandes à

975 cm^{-1} et 990 cm^{-1} . D'ailleurs la mauvaise résolution de la bande en (580 -650 cm^{-1}) avec ν_4 indique la formation d'alterite [$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$] [143]. En revanche toutes ces bandes disparaissent quand on applique des potentiels très cathodiques ($E < -0.7 \text{ V}$), comme nous avons montré précédemment [127].

ii- Analyse de patine en milieu chloruré

Nous avons effectué également la patine formée dans 0.2 g.L^{-1} Na_2SO_4 + 0.2 g.L^{-1} NaHCO_3 + 0.2 g.L^{-1} NaCl , des coupes transversales. Nous avons d'abord collecté une cartographie, puis sur la même zone nous avons procédé à l'identification des différents éléments par Spectroscopie Raman.

La figureIV-16 montre la photographie de la coupe transversale ; trois zones sont bien distinctes de couleurs différentes. La première au dessus du substrat de bronze est de couleur grise, comme nous l'avons observé sur la patine formée dans le milieu sans chlorures. La deuxième intermédiaire de couleur rouge, absente auparavant et la troisième poreuse de couleur verte turquoise. La frontière avec la résine époxy (gis) est quelque peu faussée du fait de la pénétration de résine dans la patine. Cette morphologie est proche de celui du Type II comme nous l'avons indiqué plus haut.

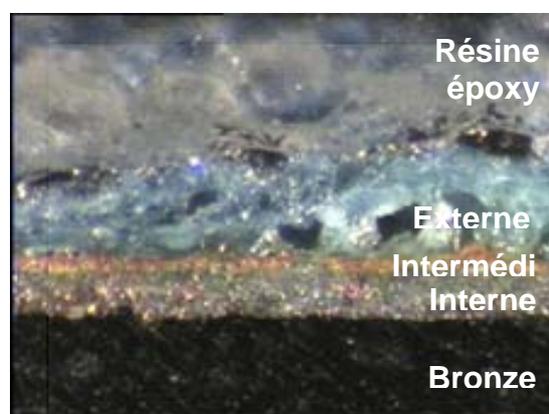


Figure IV-16 : Coupe transversale d'une électrode de bronze avec patine.

La figureIV-17 représente la cartographie des différents éléments analysés. La couche interne d'épaisseur d'environ 45 μm est riche en étain et contient de quantité en cuivre inférieur à ceux de la matrice d'origine. Une couche intermédiaire est riche en cuivre, probablement du Cu_2O de nature compact. Enfin, une couche externe contient en plus du cuivre et de l'étain, du soufre et du chlorure. Rappelons que l'étain est peu présent dans la patine formée dans le milieu sans chlorure. Sans doute, les ions chlorures solubilisent une partie de l'oxyde ou l'hydroxyde de l'étain et cet élément migre vers la couche externe. Les ions chlorures sont

riches à la frontière de la couche intermédiaire et celle externe. Quelques précipités de plomb se trouvent dans la couche interne alors que la teneur en nickel reste à peu près identique dans toutes les couches, y compris le substrat du bronze.

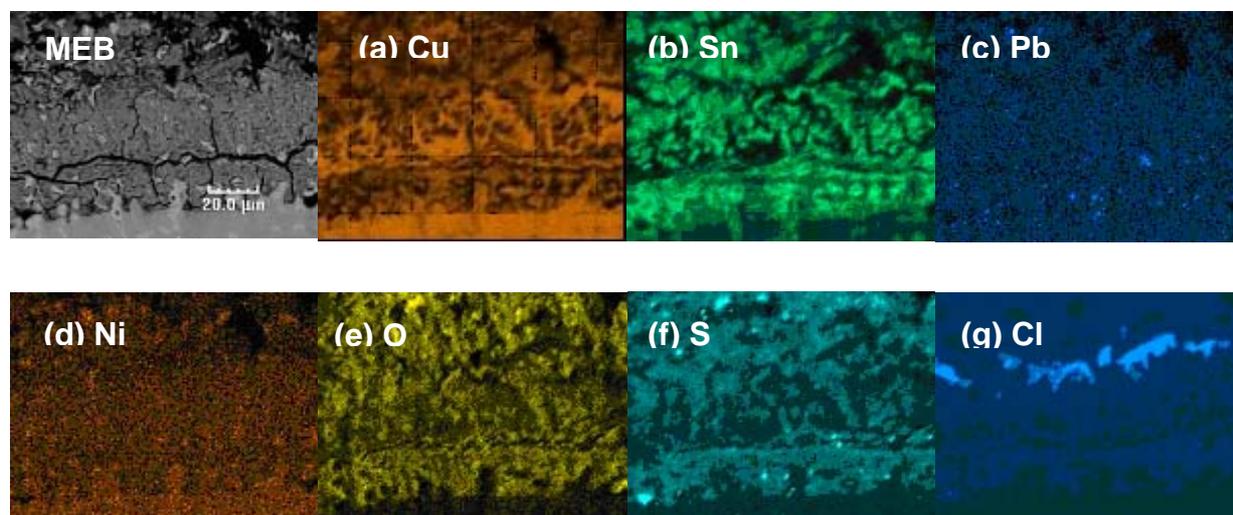


Figure IV-17 : Cartographie d'une coupe transversal de l'électrode avec la patine formée dans une solution de $0.2 \text{ gL}^{-1} (\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl})$.

Pour compléter l'identification des différents éléments de la structure cristalline, nous avons procédé à des analyses Raman. Toutefois, en raison de la pénétration de résine dans la partie poreuse de patine, on constate une fluorescence importante, ce qui rend l'analyse particulièrement difficile. Alors nous nous sommes limités à l'analyse sur trois zones ; depuis le bord (A) de la couche externe et celle intermédiaire jusqu'à à la frontière entre la patine et le bronze (B), comme l'illustre la figure IV-18.

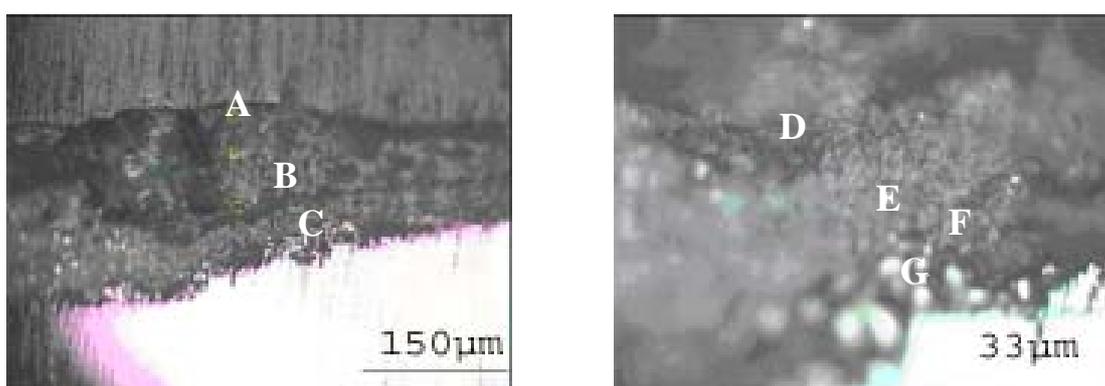


Figure IV-18 : Photos microscopiques des zones analysées par la spectroscopie Raman.

Les analyses Raman effectuées sur les zones A et B (Figure IV-19) montrent la présence des bandes bien définies des structures cristallines. La bande entre 1100 et 800 cm^{-1} caractérise la vibration élastique interne des ions sulfates, la présence de ces bandes sur la couche externe

de patine est probablement due au contact avec la solution de formation, alors que la bande entre $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ caractérise la présence des hydroxy-sulfate de cuivre, Posnjakite $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

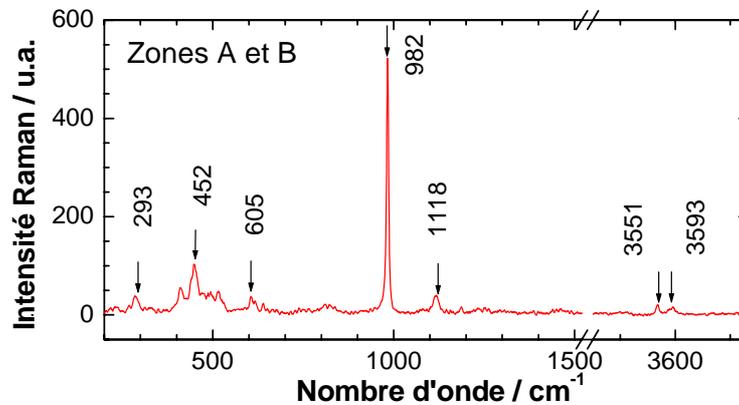
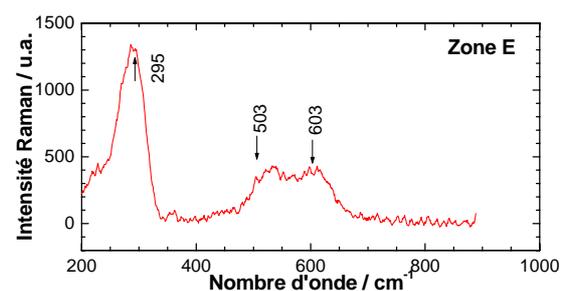
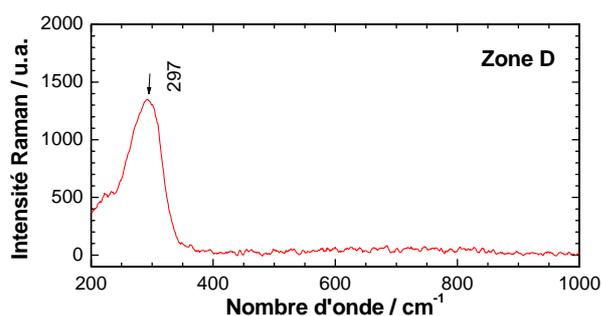


Figure IV-19 : Spectre Raman des zones A et B.

La zone C a été analysée en détail (voir photo). Les spectres des zones D jusqu'à G sont présentés sur la figure IV-20. Le spectre de la zone D contient une bande entre $285\text{-}295\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration normale de CuCl , ce résultat corrobore avec les résultats obtenus par la cartographie (Figure IV-17) qui situe les chlorures sur la limite entre de la couche intermédiaire et externe. La bande entre $500\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ observée sur la zone F est attribuée à une couche passive mal cristallisée ou à une nano-structure d'oxydes de cuivre CuO ou Cu_2O . La bande observée entre $148\text{-}216\text{ cm}^{-1}$ sur la zone est attribuée à un oxyde du plomb $\alpha\text{-PbO}$ de structure tétragonale (litharge).



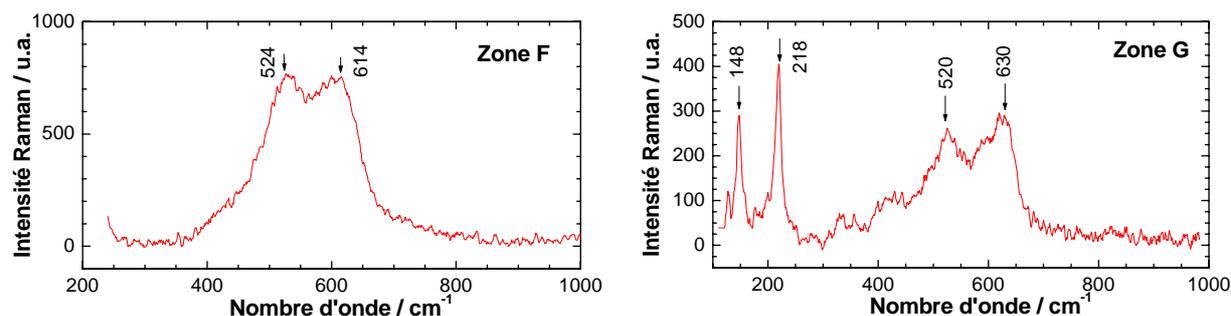


Figure IV-20: Spectres Raman des zones D, E, F, et G.

IV 3.3.2 Caractérisations électrochimiques de la patine

Après avoir caractérisé la composition et la structure de la patine, nous nous intéresserons à sa propriété électrochimique. La patine est prélevée soigneusement de la surface à l'aide d'une spatule, puis introduite dans la cavité de la microélectrode (cf. §1 4.3.1). Du fait du faible profondeur de la cavité, l'effet de la texture poreuse dans le comportement électrochimique peut être négligé. Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous concernent essentiellement la réactivité électrochimique de la patine, exempte de l'effet de la structure poreuse.

Il est également important de rappeler que, du fait de prélèvement de la patine, sa texture poreuse est modifiée et les particules de bronze deviennent une fine poudre lors de son introduction dans la cavité. Si cette opération permet d'améliorer la reproductibilité expérimentale en rendant les échantillons plus homogènes et en conservant bien la réactivité de la patine elle-même, nous n'avons plus accès à la porosité de matériau.

i- Voltamétrie cyclique en milieu borate

D'abord nous avons étudié la réactivité de la patine dans une solution non agressive, $10 \text{ g.L}^{-1} \text{ K}_3\text{BO}_4$. Les figures IV-23 représentent les résultats obtenus sur la patine prélevée partie externe et la partie interne. Rappelons que nous avons associé la réactivité de la patine à l'apparition des pics anodiques et sa hauteur lors d'un balayage anodique (vers des potentiels plus positifs), ou des pics cathodiques pendant le balayage vers des potentiels plus négatifs.

Sur la figure IV-21a relative à la couche interne de patine, deux pics bien distincts sont observés pendant le balayage cathodique. Dans nos études antérieures, sur la patine archéologique, nous avons remarqué le comportement similaire [129]. Avec l'analyse par la spectroscopie Raman et également à l'aide des digrammes de potentiel – pH (diagramme de Pourbaix), nous avons pu attribuer les pics observés à différents couples d'oxydo-réduction.

Avec ces données, le premier pic situé à $-0.25V_{ECS}$ est attribué à la réduction de Cu (II) en Cu(I), tandis que celui de $-0.65V_{ECS}$ est assigné à la réduction du Cu(I) en Cu(0). L'intensité des pics augmente avec le nombre de cycles, elle est de 22 nA pour le deuxième, alors qu'elle atteint 35 nA pour le dixième cycles. Ceci indique que, même si nous n'observons pas de pic anodique bien marqué lors des tracés vers des potentiels plus positifs, la réaction d'oxydation de patine a bien eu lieu. A des potentiels plus positifs, le cuivre se trouve en état bivalent. La répétition de cycle de potentiel augmente la quantité de matière active, car il n'y a pas de dissolution de patine dans ce milieu.

La voltamétrie cyclique réalisée sur une patine prélevée de la couche interne (près du substrat) est présentée sur la figure IV-21b. Cette figure montre qu'en plus des deux pics de réduction déjà observés, un troisième est apparu à $-0.1V_{ECS}$ probablement dû à la réduction du PbO en Pb(0).

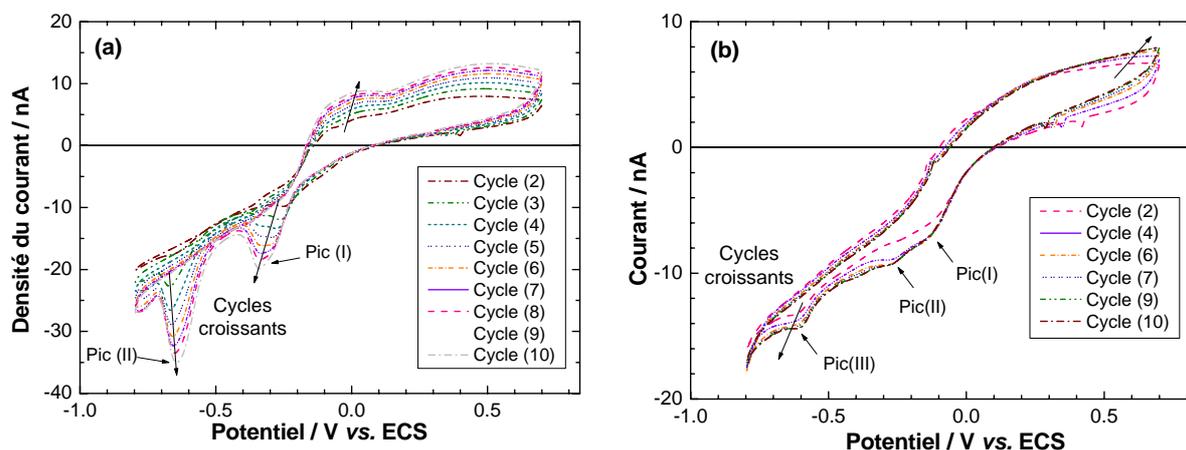


Figure IV-21 : Voltamétrie cyclique de la patine dans la microélectrode à cavité:

(a) couche externe de la patine, (b) couche interne de la patine.

ii- Voltamétrie cycliques dans le pluie acide urbain synthétique

Dans cette partie nous allons examiner la réactivité de la patine vis-à-vis des conditions atmosphériques agressives. Pour ce faire, nous avons utilisé la même solution de formation de la patine (pH8.5) mais acidifiée par l'ajout de H_2SO_4 dilué. Nous allons commencer par examiner l'effet du pH sur les courbes voltamétriques avant de déterminer la solution d'essai.

La figure IV-22 représente les voltamogrammes obtenus à pH 4 et 5. Nous constatons d'abord que la présence nette d'un pic d'activation dont la densité est de 35 nA à pH 4, et 21 nA à pH 5 pour le deuxième cycle. Ce pic est suivi d'un amas large. Nous observons également un pic de faible intensité de la réduction lors du tracé cathodique vers $-0.1 V_{ECS}$. L'hauteur de pic

anodique diminue pour chaque balayage de potentiel, et le courant est difficilement repérable après le quatrième cycle. Plus le pH est grand, plus difficile à suivre le pic anodique. Alors, l'étude d'un effet inhibiteur deviendra hasardeuse à ces pH. Aussi, avons-nous choisi les milieux plus acides pour étudier l'effet inhibiteur de la famille de triazole. Par rapport au milieu borate, nous constatons donc l'apparition d'un pic anodique et un amas large, alors que le tracé cathodique révèle moins nettement la présence de pic. Une partie des espèces oxydées sur les pics anodiques devraient donc passer en solution dans ces milieux plus acides.

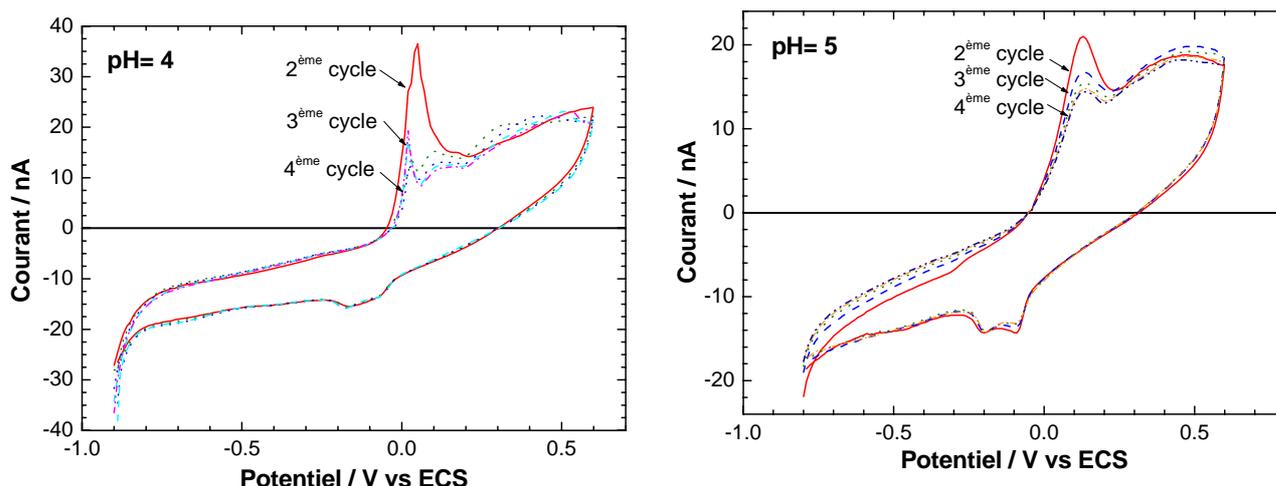
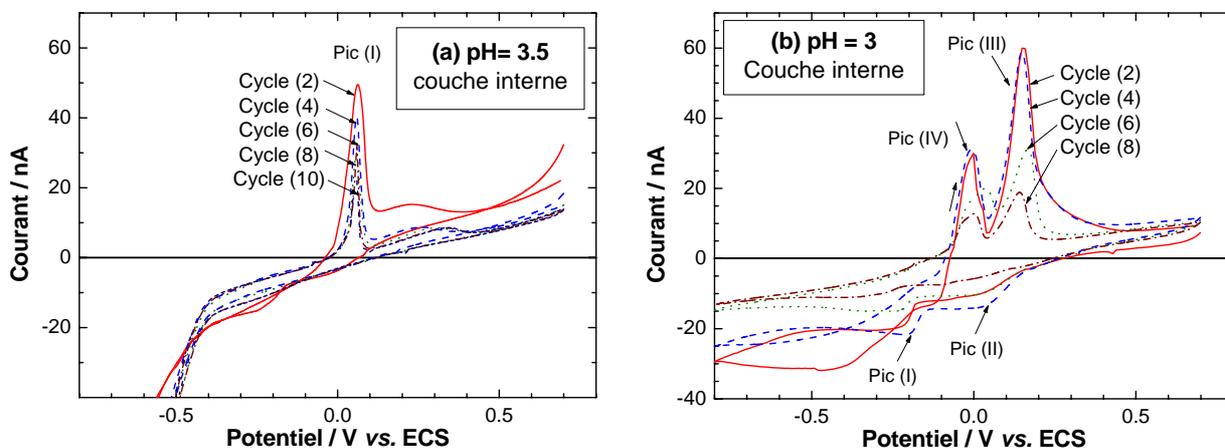


Figure IV-22 : Voltamétrie cyclique de la patine dans la microélectrode dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ à différentes pH (a) pH 4, (b) pH 5.

iii- Effet de la composition de la patine

Nous nous sommes intéressés à savoir la différence entre la patine de couche interne et celle externe. La figure IV-23a et IV-23b représentent les voltamogrammes de la couche externe de patine, alors que la figure IV-23c et IV-23d représente ceux de la partie interne.



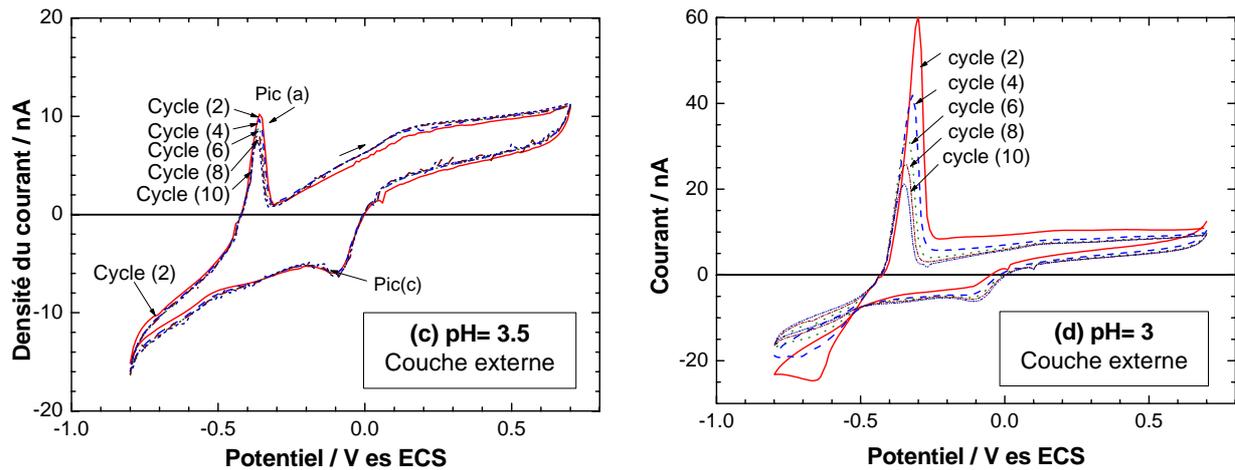


Figure IV-23 : Voltamétrie cyclique de la patine dans une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 : (a) et (b) couche interne de patine, (c) et (d) couche externe de patine.

La figure IV-23 représente les résultats de la voltamétrie cyclique de la patine dans une microélectrode à cavité. Nous avons pu observer une activité anodique similaire aux milieux acides, seuls le nombre et l'emplacement des pics diffèrent selon la nature de patine étudiée. Pour la patine de couche externe (Figure IV-26a-b), deux pics sont observés clairement à 0 V_{ECS} et à $0.25 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Le premier est attribué à l'oxydation de $\text{Cu}(0)$ en $\text{Cu}(\text{I})$ alors que le deuxième peut être associé à l'oxydation de $\text{Cu}(\text{I})$ en $\text{Cu}(\text{II})$.

Les pics cathodiques observés sont conférés successivement à la transformation de $\text{Cu}(\text{II})$ à $\text{Cu}(\text{I})$ et $\text{Cu}(\text{I})$ à $\text{Cu}(0)$. La différence observée entre le comportement anodique et cathodique indique que les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu sont peu rapides et faiblement réversibles. Toutefois, une étude plus détaillée par la voltamétrie nous semblait en dehors de notre préoccupation principale, nous avons arrêté l'exportation des résultats à ce stade.

Pour la couche interne de patine (Figure IV-26c et d), les voltamogrammes révèlent la présence d'un pic anodique vers $-0.45 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Ce pic sera dû à l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} [144] car l'étain n'a pas été détecté sur la partie externe de la patine. La densité du courant de pic diminue légèrement avec le nombre de cycles, alors qu'en fonction du pH, elle passe de 10 nA (pH 3.5) à 60 nA (pH 3). Pour le tracé cathodique cependant un seul pic de réduction est clairement observé vers $-0.1 \text{ V}_{\text{ECS}}$, le pic attribué à la réduction de $\text{Cu}(\text{II})$ en $\text{Cu}(\text{I})$ dans la solution du pH 3.5. Pour le milieu plus acide, les deux pics cathodiques vers $0.1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et $-0.7 \text{ V}_{\text{ECS}}$, associé respectivement à la réduction des espèces cuivrique et stanneux sont observés.

iv- Spectroscopie de l'impédance électrochimique

Dans ce paragraphe nous allons étudier, par la spectroscopie d'impédance électrochimique, la cinétique électrochimique de la patine à l'aide de la microélectrode à cavité au potentiel du circuit ouvert. Dans cette partie, nous nous limiterons à l'étude de la patine de la couche externe formée dans la solution sans chlorures, car elle plus active que la couche interne et également plus représentative de la ville située loin de la mer, comme Paris. Rappelons toutefois que l'étude de la patine formée en présence de chlorures, représentative du milieu urbano - marin a fait l'objet d'une thèse de master [145] au laboratoire, et j'ai participé activement à l'encadrement de ce travail avec M. Takenouti.

Les mesures d'impédance sont réalisées dans un domaine de fréquence compris entre 10 kHz et 10 mHz en raison de dix points par décade.

La figure IV-24 représente les diagrammes d'impédance de la patine / microélectrode à cavité dans une solution de $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ à deux pH différent (pH 8.5 et pH 3) tracés à différentes période de l'immersion. L'examen de cette figure montre que les diagrammes d'impédance obtenus avec la microélectrode à cavité présente une forme fortement aplatie. La limite à basses fréquence de l'impédance, résistance de polarisation R_p est de l'ordre de 100 M Ω . Pour une solution donnée, nous constatons que le module de l'impédance $|Z|$ augmente avec le temps.

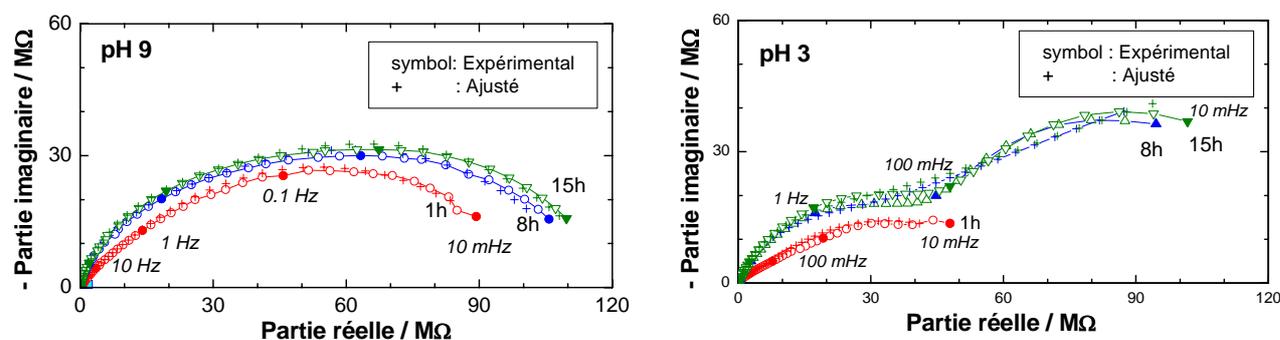


Figure IV-24 : Diagrammes d'impédance de la patine : microélectrode à cavité dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pour deux pH. (a) pH 3 ; (b) pH 9.

Nous pouvons apercevoir, en particulier pour la solution du pH 3, les deux boucles capacitives mal séparées dans le plan de Nyquist. Nous avons alors effectué un ajustement de paramètres par une méthode de Simplex avec un circuit comportant deux couple R-C reliés en cascade, (circuit 2RC ; Fig. II-9b). Or, après plusieurs essais, nous avons constaté qu'il est impossible d'éviter un écart systématique. C'est-à-dire que selon les gammes de fréquence

examinée, l'impédance calculée se situe soit systématiquement au-dessous soit au-dessus de l'impédance expérimentale dans le plan de Nyquist. Ce qui signifie que soit le circuit adopté est incorrect, soit les spectres d'impédance sont entachés d'erreurs du fait de module d'impédance inhabituellement grand. La vérification des spectres expérimentaux par les transformées de Kramers-Kronig indique sans ambiguïté que les impédances mesurées sont correctes.

Une des explications pour interpréter nos résultats est d'introduire la présence de gradient de concentration à l'intérieur même de l'électrode à cavité. Cependant le calcul présenté par Keddam et al [146] a montré que la corde de la boucle en basses fréquences (impédance de diffusion avec le gradient de concentration en profondeur) doit être toujours plus petite que celle de hautes fréquences (résistance de transfert de charge). Ce qui n'est pas le cas dans nos résultats ici.

Le rayon de la microélectrode à cavité utilisée est plus petit que l'épaisseur de la couche de diffusion dans l'électrolyte. Alors, le modèle de diffusion du type Warburg n'est plus applicable. Les lignes d'équi-concentration en effet, ne sont plus parallèles à la surface de l'électrode mais hémisphérique. Cette impédance de diffusion Z_d peut être calculée avec un modèle similaire à la diffusion de Warburg avec les conditions aux limites modifiées. Le calcul peut être réalisé en coordonnées cylindriques avec la fonction de Bessel [147]. Le schéma électrique équivalent est présenté sur la figure IV-25. Ce circuit sera appelé 2RC- W_s . Le calcul de l'impédance de la diffusion sphérique est présenté dans le premier chapitre (I 2.3.1)

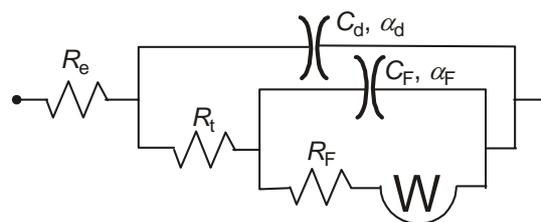


Figure IV-25 : Schéma de circuit incluant la diffusion sphérique.

La variation en fonction du temps des paramètres obtenus par un ajustement sont présentés sur la figure IV-28. Les valeurs de D et C_0 pour la diffusion de l'oxygène dissous restent raisonnables, nous ne donnerons pas ces deux paramètres obtenus dans ce qui suit. Nous constatons que R_t augmente de façon significative pour les premières heures d'immersion ; cette résistance passe successivement de $15 \text{ M}\Omega$ à $50 \text{ M}\Omega$ pour pH 9 et de $10 \text{ M}\Omega$ à $35 \text{ M}\Omega$ pour le pH 3 puis elle se stabilise. C_d est de l'ordre de nF et pour les deux pH sa valeur est

égale 3,8 nF après 8 heures d'immersion. La valeur de R_F augmente avec le temps et à pH 9, elle est 5 fois plus grande que celle obtenue à pH 3. La patine se transforme donc en une espèce plus stable. En revanche, l'agressivité du milieu se manifeste par une petite valeur de R_t et de R_F en solution acide. C_F reste plutôt stable avec le temps, elle est d'environ 32 nF dans la solution du pH 3 et 720 nF dans la solution du pH 9.

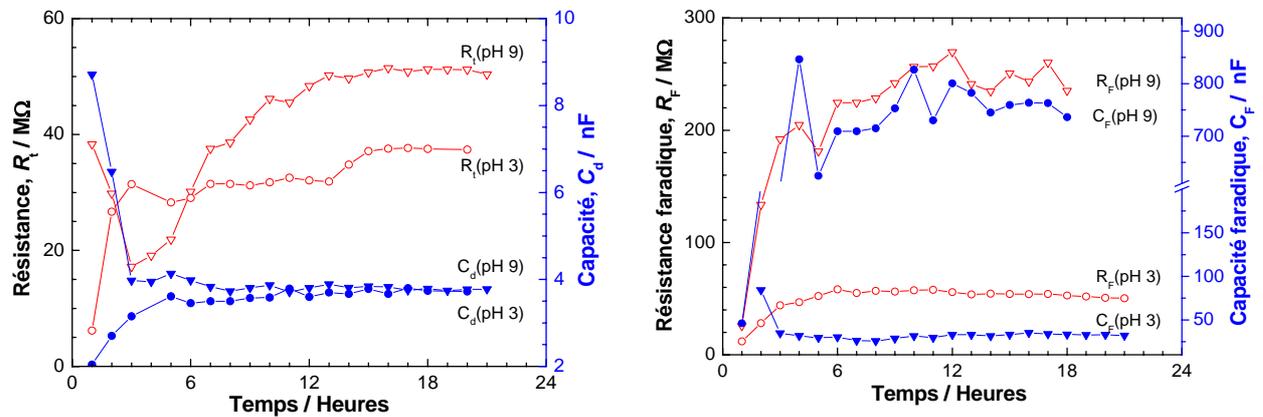


Figure IV-26 : Evolution avec le temps des paramètres relatifs aux diagrammes de la figure IV-26.

IV 4 Etude de l'effet inhibiteur sur la patine

Dans cette partie nous allons présenter l'effet inhibiteur de trois composés organiques de la famille de triazole ; le benzotriazole (BTA) (Figure III-I), le bitriazole (BiTA) et l'aminotriazole (ATA) (Figure III-3).

IV 4.1 Effet inhibiteur du bitriazole (BiTA)

Nous allons présenter les résultats obtenus par voltamétrie cyclique puis la spectroscopie d'impédance électrochimique et ceux de l'analyse différentielle d'impédance (DIA).

IV 4.1.1 Voltamétrie cyclique

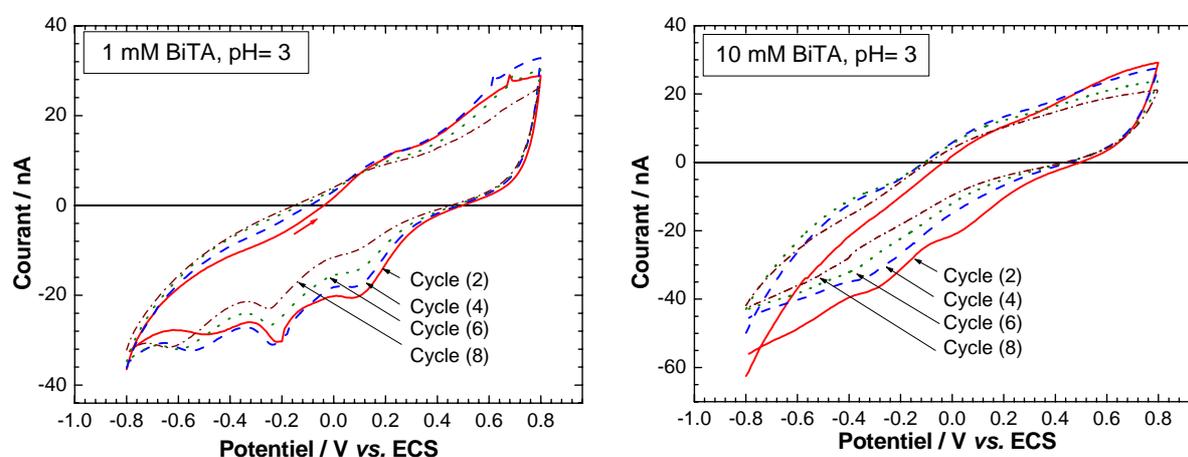


Figure IV-27 : Voltamétrie cyclique de la patine/microélectrode dans une solution de 0.2 gL⁻¹ NaHCO₃ + Na₂SO₄ à pH 3, (a) 0.1mM, (b) 1mM.

La figure IV-27 représente la voltamétrie cyclique de la patine en présence du BiTA pour deux différentes concentrations. Comparés aux résultats obtenus sans inhibiteur (Figure IV-23d), nous remarquons, pour les deux concentrations examinées, l'absence de pic anodique. Cependant pour 0.1 mM en BiTA trois pics de réduction apparaissent ; à 0.1, -0.2 et 0.1 V_{ECS}. Le pic situé au potentiel le plus positif est à peine visible en absence d'inhibiteur. Ces résultats montrent que le BiTA stabilise la patine, probablement par la formation d'un film protecteur de complexe patine-BiTA comme dans le cas du substrat de l'électrode du cuivre.

IV 4.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure IV-28 représente les diagrammes d'impédance illustrant l'effet de la concentration du BiTA pour deux durées de l'immersion différentes. Ces diagrammes montrent un comportement capacitif pour tout le domaine de fréquences. Les deux boucles capacitives

sont visibles. Généralement l'addition du BiTA conduit à une augmentation du module d'impédance avec la concentration et avec le temps. Comme en absence d'inhibiteur, le circuit 2RC ne permet pas d'obtenir l'ajustement de paramètre satisfaisant. Nous avons alors utilisé le circuit 2RC-WS. Les résultats d'ajustement de paramètres sont donnés sur la figure IV-29.

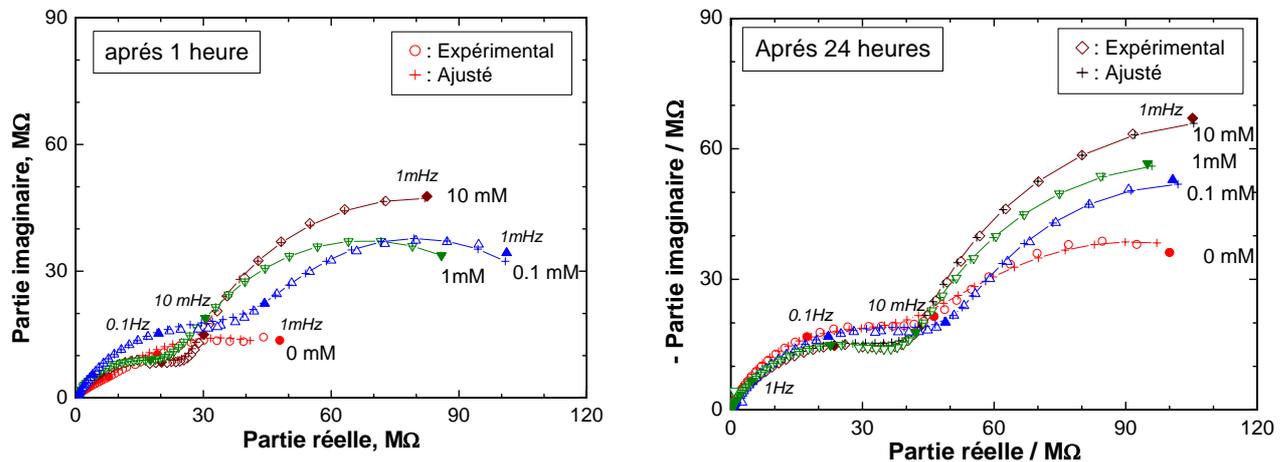


Figure IV-28 : Diagrammes d'impédance de patine dans une solution de $0.2 \text{ gL}^{-1} \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 en présence de BiTA à différentes concentration. (a) 2h, et (b) 24h.

La figure IV-29 représente la variation de R_t , C_d , R_F , C_F , n_d , et n_F en fonction du temps d'immersion et de la concentration du BiTA. R_t augmente avec le temps même en absence d'inhibiteur, excepté pour la concentration en BiTA du 0.1 mM. L'augmentation de R_t suggère la transformation de la patine vers un état plus stable avec le temps. Le meilleur effet protecteur est obtenu pour la concentration de 0.1 mM, bien que R_t diminue, comme le signalé ci-dessus avec le temps. Le BiTA agit donc comme inhibiteur mais son effet est plutôt faible.

La capacité de la double couche C_d reste relativement constante, sauf tout au début de l'expérience, probablement en raison de la formation du complexe (Cu(I)-BiTA) souvent observé pour les composés triazoliques [148]. R_F croît avec le temps, en accord avec la stabilisation de la patine. C_F reste pratiquement constante sauf en absence d'inhibiteur. La valeur de n_d croît considérablement pendant les premières heures de l'immersion puis elle reste constante. La valeur finale varie entre 0.85 pour une solution sans inhibiteur à 0.7 pour 10 mM en BiTA. Puisque n_d est souvent associé à l'homogénéité de la surface active, l'addition du BiTA semble augmenter l'homogénéité de la patine, en agissant plus efficacement aux sites actifs. Cependant la valeur stationnaire de n_d diminue avec la concentration en BiTA. C'est un résultat inattendu, mais il est possible que la formation du

complexe plus marquée avec la teneur en BiTA élevé conduit une plus grande distribution de la constante de temps. n_F augmente avec la concentration.

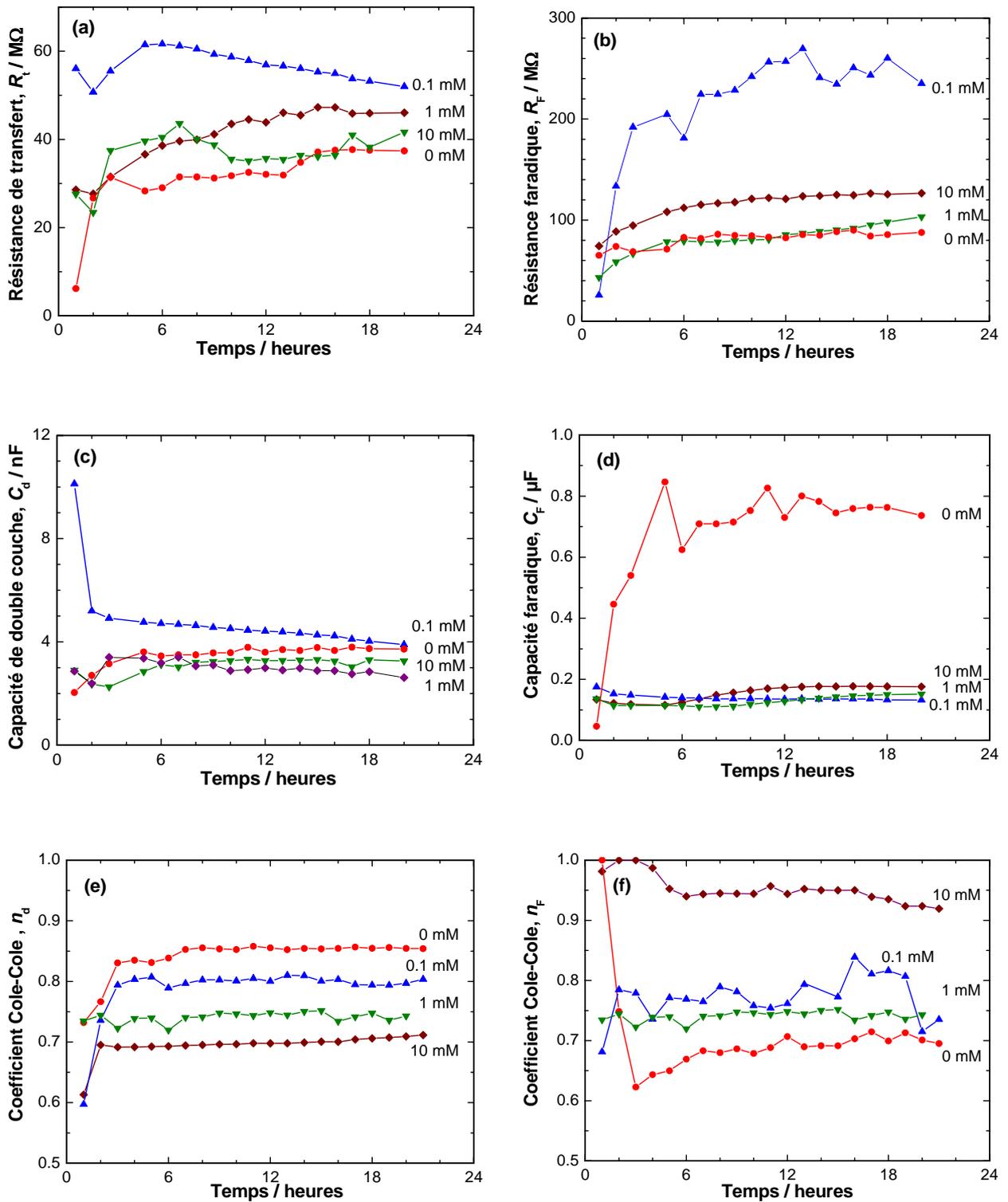


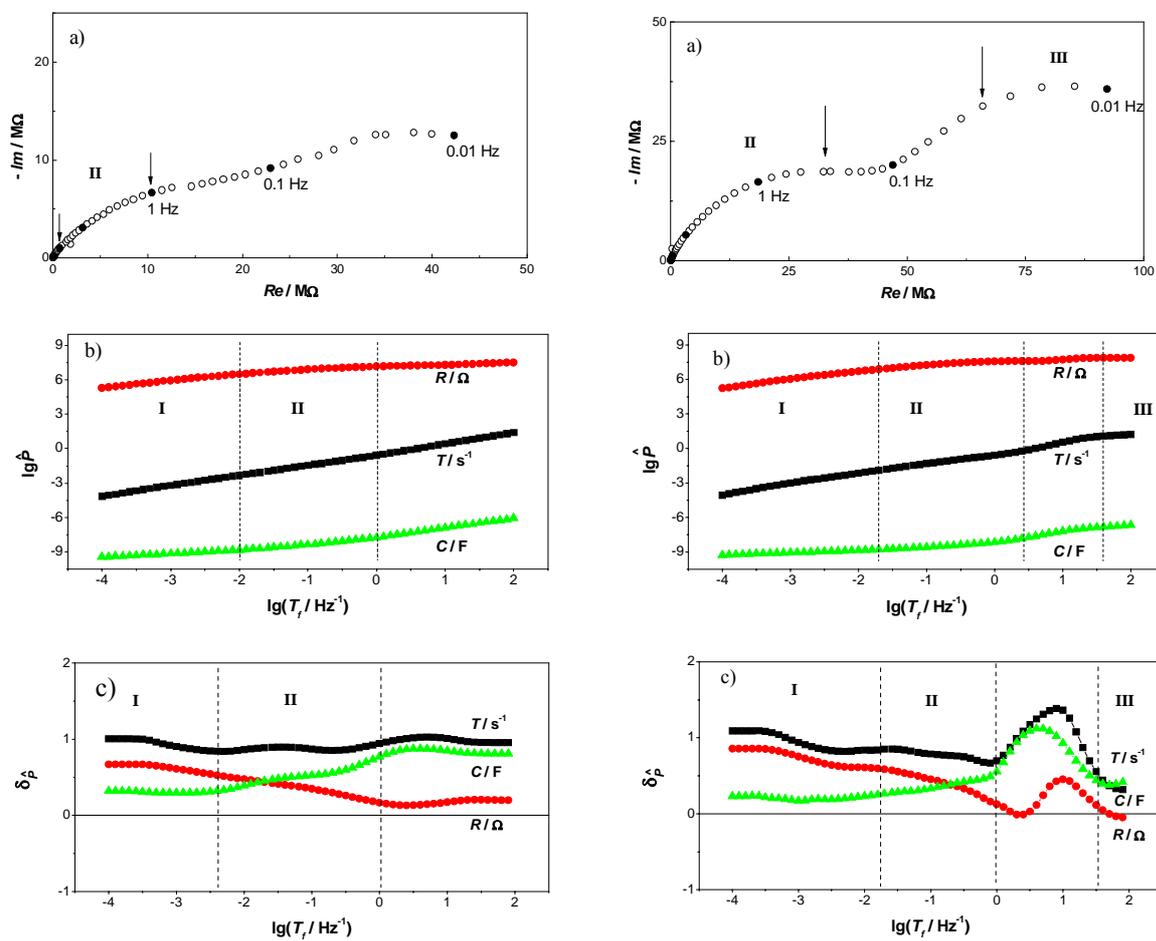
Figure IV-29 : Variation en fonction du temps et de la concentration en BiTA des paramètres déterminés par l'ajustement avec le circuit présenté sur la figure IV-24.

IV 4.1.3 Analyse par DIA (Analyse d'Impédance Différentielle)

Puisque les diagrammes de Nyquist obtenus ne montrent clairement que deux boucles capacitives, alors que nous avons fait appel à trois constantes de temps distribuées, le circuit 2RC- W_s , il nous semble important de vérifier la validité du modèle utilisé par une autre méthode moins intuitive. En effet, la DIA ne repose sur aucune hypothèse initiale.

i- Sans inhibiteur

la figure IV-30 représente les résultats obtenus avec DIA pour les diagrammes d'impédance en absence d'inhibiteur, trois zones bien distinctes sont observées soit sur les diagrammes de temporel ou la différentiel temporel. Dans la suite nous allons expliquer la signification de chaque zone à part.



Après 2 heures

Après .24 heures

Figure IV- 30 : Patine sans inhibiteur: a) Diagramme d'impédance; b) diagramme temporel; c) diagramme de la différentielle temporele.

Zone I : dans ce domaine de fréquence, la réaction de transfert de charge est très trop rapide pour être observé à cause de la présence d'une zone de mixture entre le transfert et un second processus. Si nous avons un transfert de charge seul, la partie hautes fréquences du diagramme temporel différentiel doivent donner des valeurs presque nul pour $\delta_{\hat{R}}$, $\delta_{\hat{C}}$ et $\delta_{\hat{T}}$ comme il est indiqué sur la figure .31 qui représente les résultats de simulations avec une réaction un transfert dans les hautes fréquences.

Zone II : la comparaison (figures IV-32) entre les résultats de la simulation obtenu pour une microélectrode sans cavité (FigureIV-31) identifie la diffusion sphérique avec $\delta_{\hat{T}}$ qui change du valeur de 1 à 0.7, $\delta_{\hat{R}}$ diminue, $\delta_{\hat{C}}$ diminue et $\delta_{\hat{R}} + \delta_{\hat{C}} = 1$ (Figure IV-31).

La correspondance avec un système sans cavité est logique car la géométrie de la cavité disparaît quand elle est remplie de patine (pas de cavité).

Zone III : dans se domaine de fréquence la patine ne présente pas de résistance avant 4 heures sauf l'existence d'une région de mixture. A partir de 4 un effet auto protecteur bien défini de la patine commence à apparaître ($\delta_{\hat{R}} = 0$).

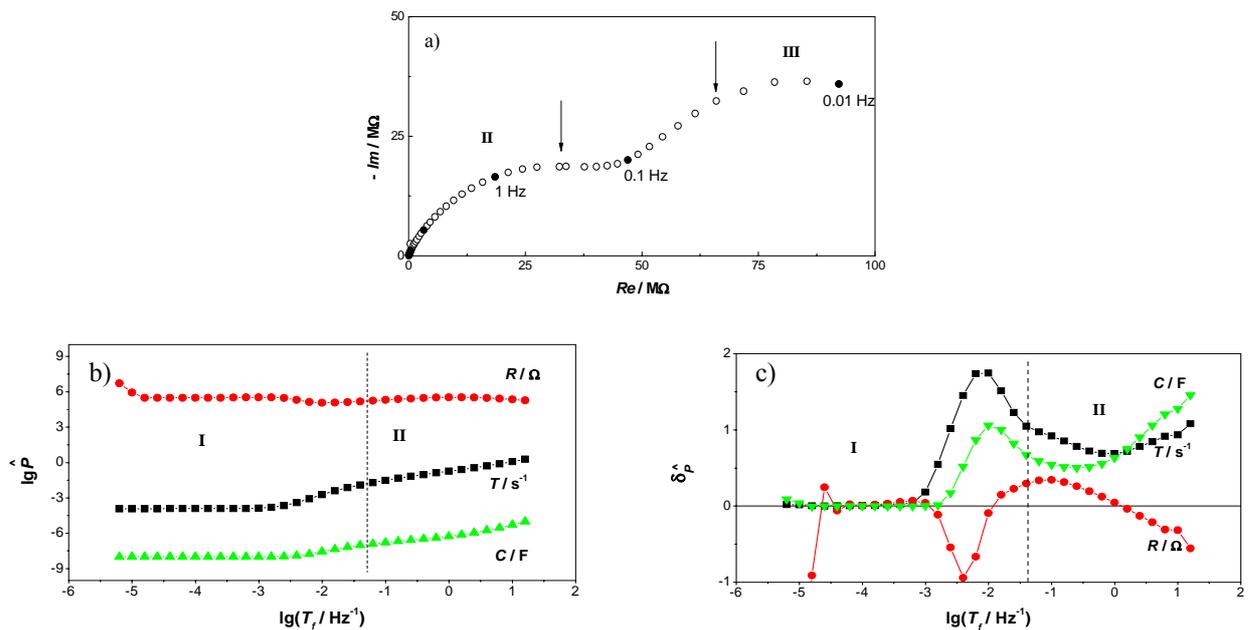


Figure IV- 31 Simulation de microélectrode sans cavité; $D = 2.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $k = 0.01 \text{ cm/s}$:
Diagramme d'impédance; b) diagramme temporel; c) diagramme de la différentielle temporelle.

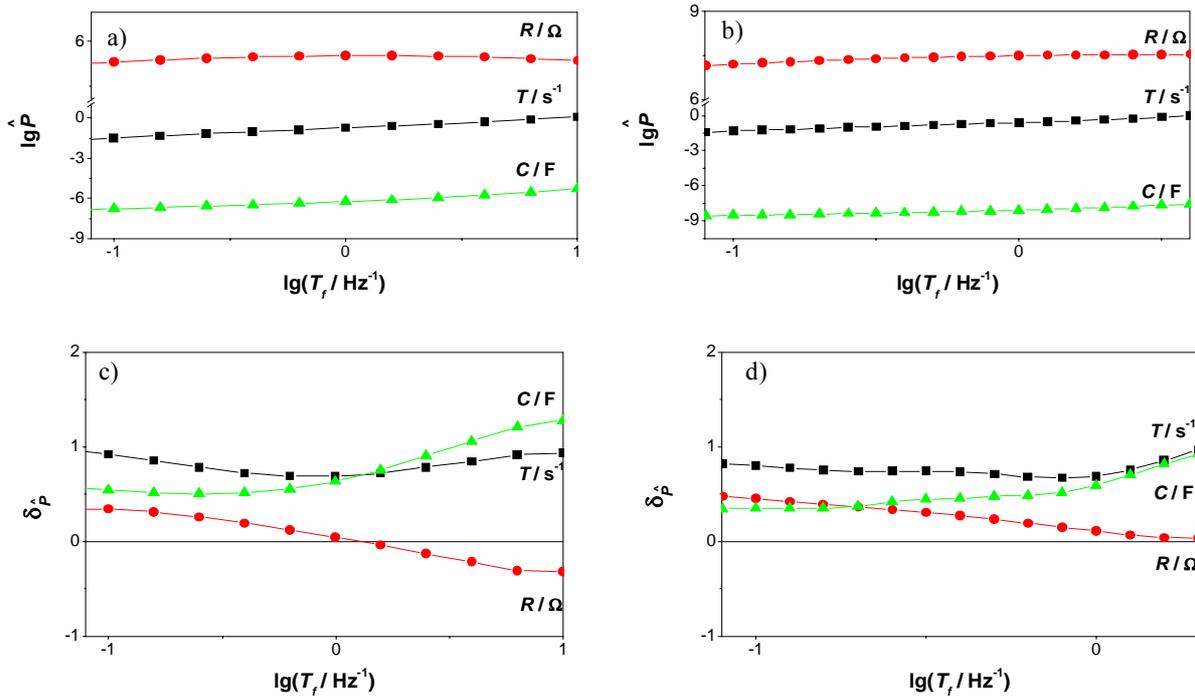


Figure IV- 32 : Comparaison des résultats du DIA: (a) diagramme temporel; b) diagramme de la différentielle temporelle, (c) et (d) le segment II décrivant la diffusion sphérique: figure 4 (a) et (c), (b) et (d) sans inhibiteur après 6 heures d'immersion.

ii- en présence du bitriazole (BiTA):

La figure IV-33 représente les résultats du DIA obtenus en présence du BiTA, généralement nous n'observons presque aucun changement quantitative (Figure IV-33) sauf une seule différence dans les hautes fréquences ou nous observons un début d'effet protecteur (étape III) commence à apparaître et les valeurs de la résistance deviennent plus grandes. Ce la signifie que l'addition du BiTA protège la patine probablement par la formation du complexe entre inhibiteur est Cu(II). Une étude comparative entre l'effet de différentes concentrations en BiTA (résultats non figurant ici pour des raisons de taille de manuscrit) ont montré que la meilleur protection est obtenue pour la concentration de 0.1 mM.

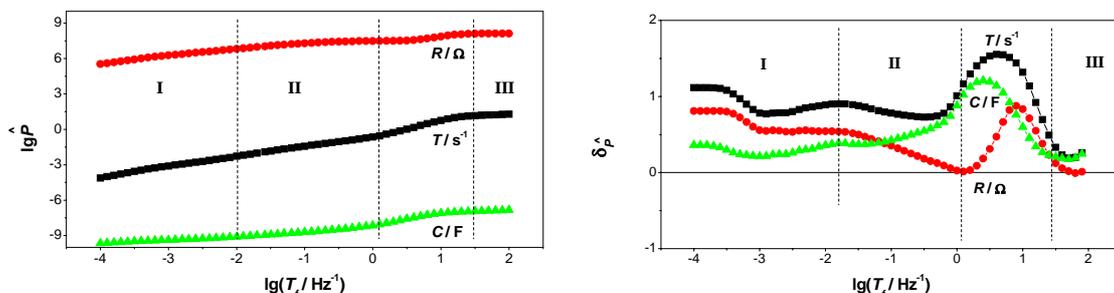


Figure IV- 33 : Patine avec 0.1 mM de BiTA après 18 heures d'immersion : a) Diagramme d'impédance; b) diagramme temporel; c) diagramme de la différentielle temporelle.

IV 4.2 Effet inhibiteur du benzotriazole (BTA)

Comme dans le cas du BiTA, nous avons utilisé deux méthodes expérimentales pour caractériser l'effet inhibiteur du BTA. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre III, le BTA est un inhibiteur de corrosion du cuivreux bien connu, mais sa toxicité est bien révélée.

IV 4.2.1 Voltamétrie cyclique

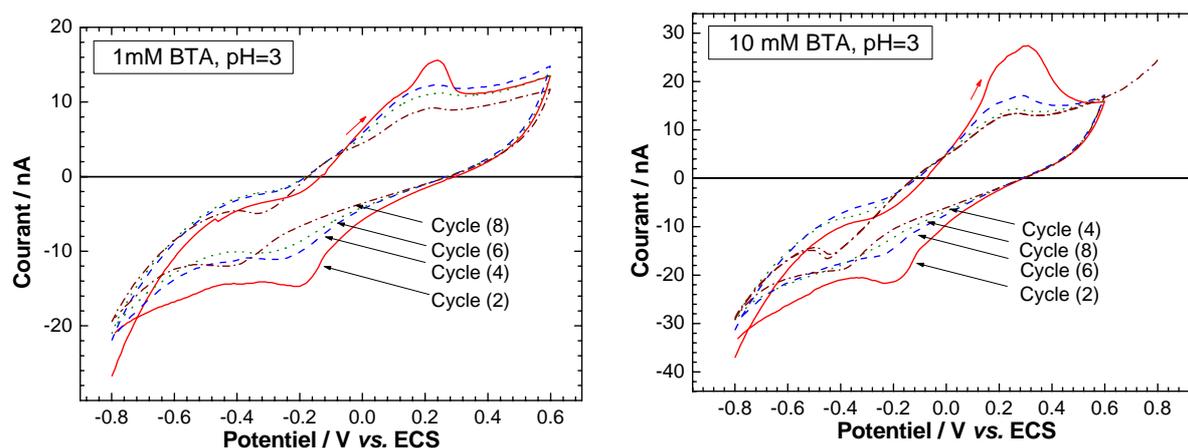


Figure IV-34 : Voltamétrie cyclique de la patine dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 : (a) 1 mM BTA, (b) 10 mM BTA.

La figure IV-34 représente les voltamogrammes obtenus respectivement pour 0.1 et 10 mM en BTA. Comparés à la figure IV-23b, nous observons une diminution significative du courant anodique qui témoigne l'effet stabilisant du BTA. Le courant est de 15 nA et 25 nA successivement pour 1 mM et 10mM au lieu de 60 nA pour le témoin lors du deuxième cycle de balayage anodique. Le courant de pic diminue à chaque balayage comme les autres systèmes étudiés, les espèces réagissantes s'épuisent donc avec le balayage de potentiel ou se transforment en un état plus stable. Un pic cathodique est également observé dont l'intensité est proportionnelle au pic anodique.

IV 4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

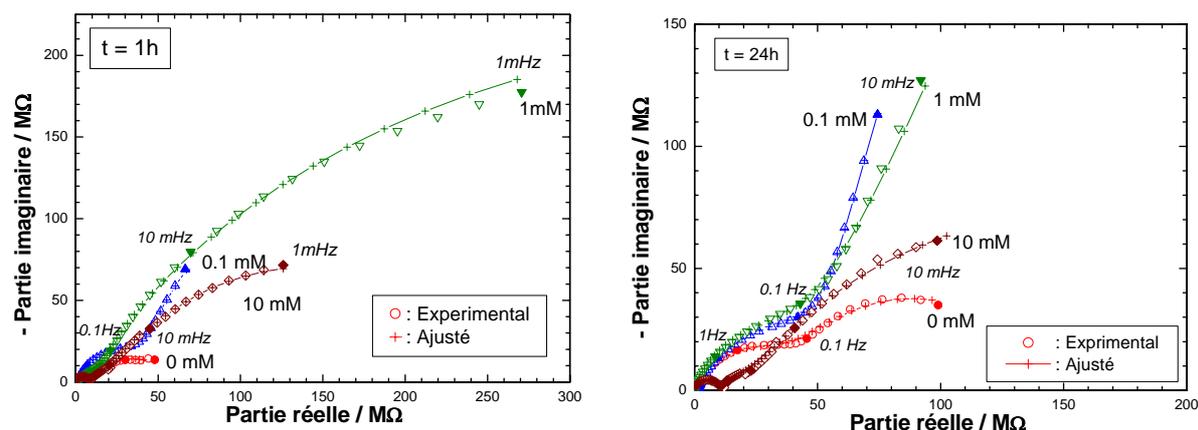


Figure IV-35 : Diagrammes d'impédance de patine dans une solution de $0.2 \text{ gL}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 en présence de BTA à différentes concentration. (a) 1h, et (b) 24h.

La figure IV-35 représente les diagrammes d'impédance à différentes concentrations en BTA tracés à deux différentes périodes de l'immersion. Ces diagrammes montrent un comportement capacitif dans tout le domaine de fréquence examiné. Nous constatons également que le module de l'impédance pour une fréquence donnée augmente avec le temps.

En présence du BTA, les diagrammes révèlent trois constantes de temps bien que les boucles capacitives aux moyennes et basses fréquences ne soient pas toujours bien séparées. Les spectres d'impédance sont alors représentés avec trois circuits résistance - capacitance reliés en cascade (3RC présenté dans la figure III-10).

Nous considérons en effet que l'ajout de BTA conduit à la formation d'une couche du type barrière à la surface de patine, qui protège contre sa dégradation.

La variation en fonction du temps des éléments composant le circuit 3RC calculée par une méthode de Simplex sont présentée sur la figure IV-36. D'après la figure IV-36a, R_f est minimale pour la concentration de 1 mM. De plus, à cette concentration, R_f tend à diminuer avec le temps de l'immersion alors que elle augmente au début de l'immersion pour la concentration la plus faible utilisée ici. C_f est inversement proportionnel à R_f . La couche barrière ne change donc pas sa propriété électrique mais essentiellement son épaisseur.

Contrairement à ce que nous pouvons attendre cette variation de R_f et C_f , nous constatons que R_t est maximale pour la concentration en BTA de 1mM. De plus, excepté cette concentration, cette résistance diminue avec le temps. Toutefois, il reste toujours plus grand que celui obtenu dans le spectre relatif à la solution sans inhibiteur. Après 18 heures de l'immersion, R_t est plus

grande pour la concentration de 0.1 mM. L'efficacité inhibitrice calculée par l'équation (56) dans le chapitre III, pour les trois concentrations examinées est de 55, 71.2 et 86 % respectivement pour 10⁻¹ et 0,1mM en BTA après 18 heures d'immersion.

La variation de C_d est plus compliquée. Cette capacité est plus petite en absence de l'inhibiteur. Pour BTA 0.1 mM, elle reste pratiquement inchangée avec le temps, et elle est la plus grande au début de l'expérience. Pour BTA 10 mM, elle est pratiquement la même valeur que celle observé en solution témoin, et augmente avec le temps. Pour BTA 1 mM, elle diminue au début de l'immersion, puis augmente après une demi-journée de l'immersion.

La variation de C_F éclaire l'évolution de différents éléments composant les spectres d'impédance obtenus. Pour la solution sans inhibiteur, C_F augmente d'abord ce qui indique que les espèces disponibles pour le processus d'oxydo - réduction augmente avec le temps, du fait du processus de dégradation de la patine. Cependant, après 4 heures de l'immersion, cette capacité décroît indiquant un épuisement de l'espèce réagissante. Pour BTA 0.1 mM, elle reste constante tout au long du temps de l'immersion. A cette concentration, le BTA est très efficace et reste stable pour la protection de la patine. Pour BTA 10 mM, ce composé forme la couche de barrière épais (C_f le plus petit) et stable. La valeur de C_F est faible, cela semble indiquer que la couche complexe BTA - Cu, connue pour la corrosion du cuivre contient relativement peu de Cu(I) accessible. Pour le BTA 1 mM, la couche de complexe varie avec le temps. Elle est épaisse (C_f le plus grand) et perméable aux ions (R_f le plus petit). La quantité de Cu(I) enfermée dans la couche complexe est faible au début de l'expérience (R_t le plus grand et C_F le plus petit) mais en raison de son effet protecteur moyen, la concentration en Cu(I) dans la couche barrière augmente avec le temps, ce qui explique la diminution de R_t et l'augmentation de C_F .

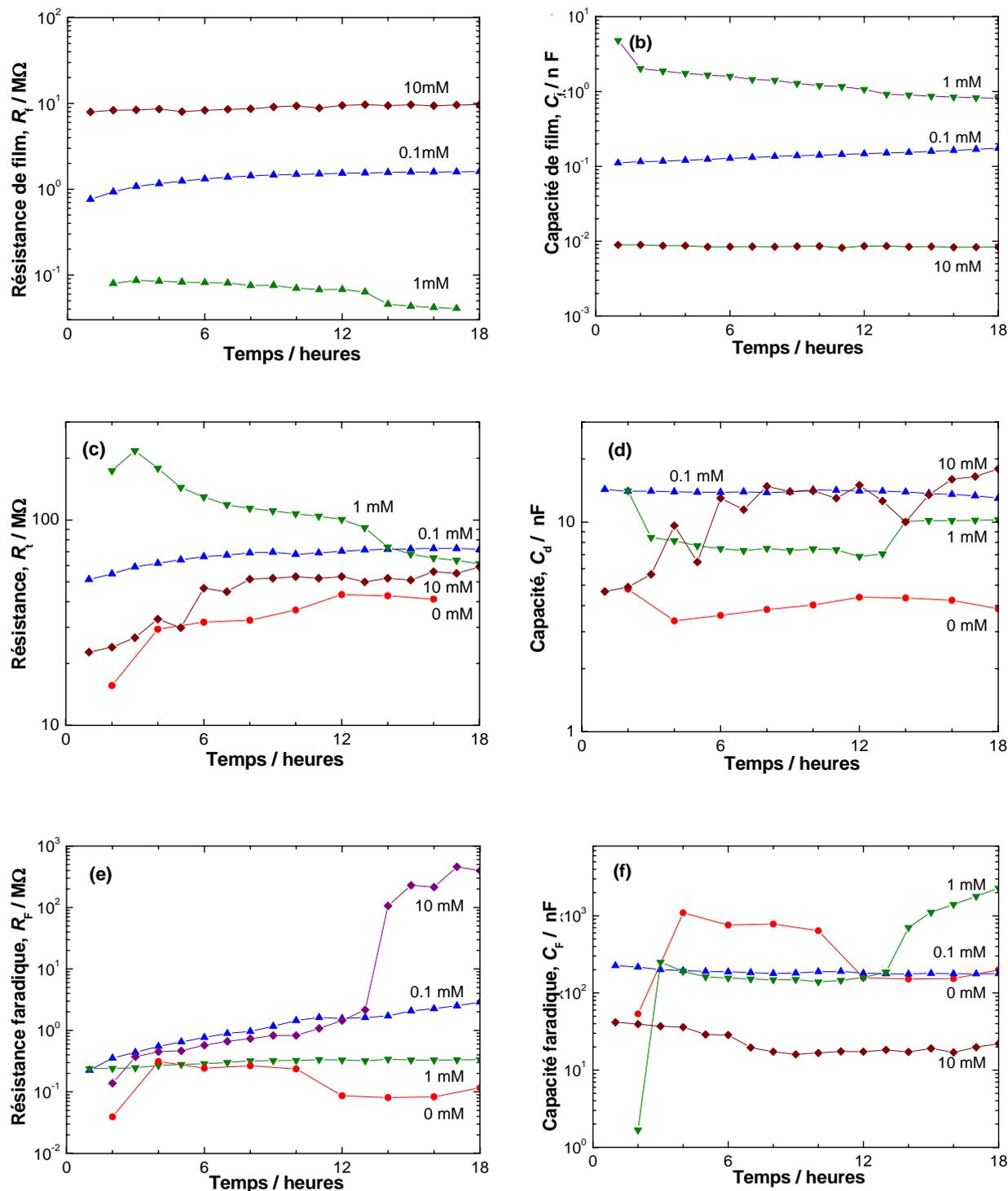


Figure IV-36 : Variation en fonction du temps et de la concentration en BTA des paramètres déterminés par l'ajustement avec le circuit 3RC.

IV 4.2.3 Analyse par DIA

En présence du BTA les résultats obtenus par DIA (FigureIV-37) sont différentes, ainsi nous avons identifié trois zones:

Zone I : dans ce domaine de fréquence le diagramme d'impédance présente une mixture entre le transfert de charge et le transport de matière (Figure37a). Ceci est bien observé sur le diagramme temporel (Figure 37b).

Zone II : pour de grandes concentrations en BTA (non figurant ici) et à 4 heures d'immersion un seul phénomène de transport est observé alors que à 2 heures d'immersion deux phénomènes de transport sont observés. Le premier avec un CPE (n=0.4), le second est la diffusion sphérique. Après 4 heures d'immersion seules la diffusion est observée.

Zone III : la zone de hautes fréquences est difficile à évaluer a cause de la présence seulement de mixture.

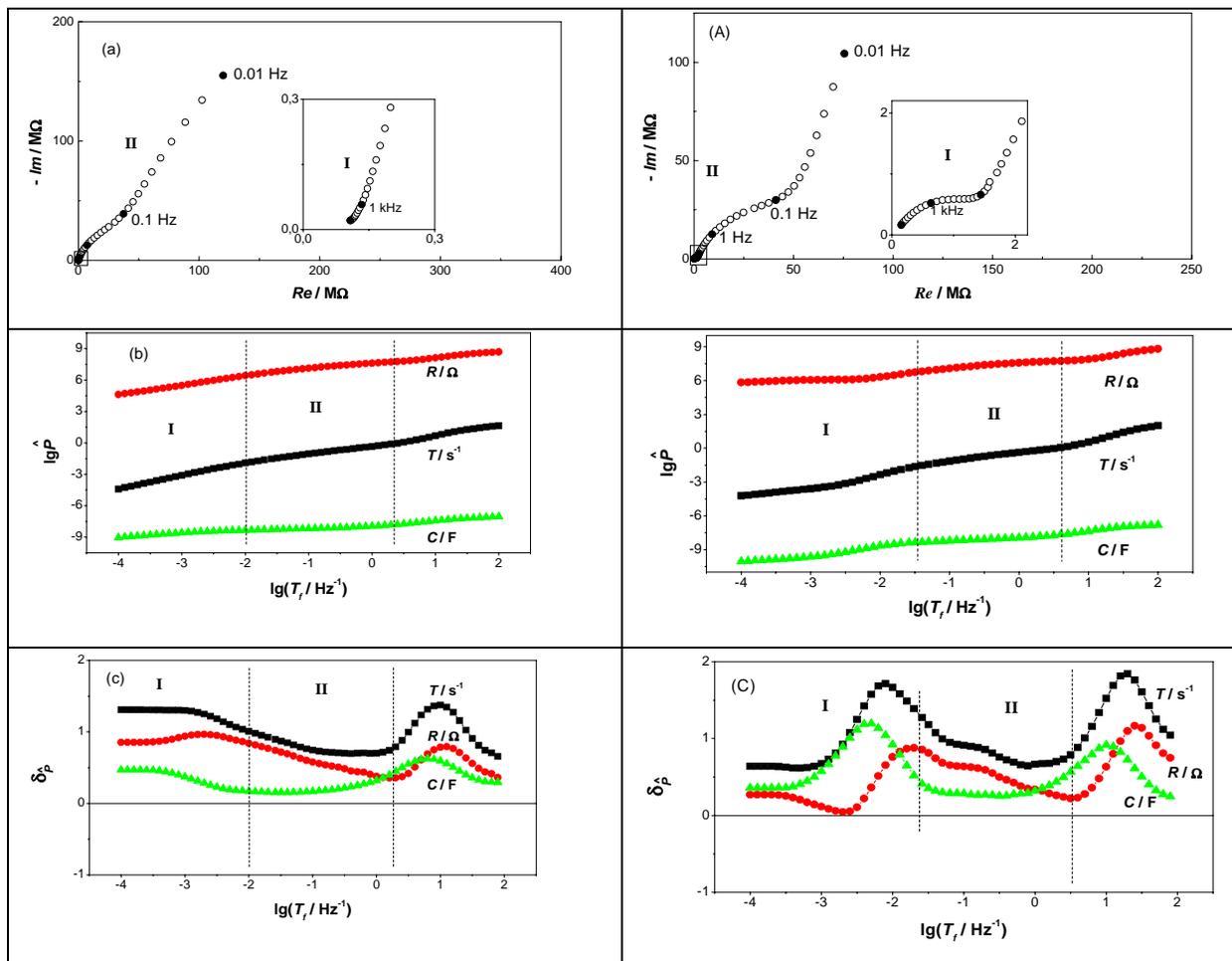


Figure IV- 37 : Patine avec 0.1mM en BTA à 2 heures (a,b,c) et 24 heures d'immersion(A,B,C): a) diagramme d'impédance; b) diagramme temporel; c) diagramme différentiel temporel.

IV 4.3 Efeet inhbiteur du l'aminotriazole (ATA)

Nous terminerons la comparaison de trois molécules de la famille de triazole par 3-amino 1,2,4-triazole. Les laboratoires LEECE et LISE ont largement étudié l'effet inhibiteur de ce composé sur le cuivre et l'alliage Cu-30Ni dans le milieu chloruré [149].

IV 4.3.1 Voltamétrie cyclique

La figure IV-38 montre les résultats de la voltamétrie cyclique obtenus en présence 0.1 et 10 mM de l'ATA. Pour les deux concentrations examinées, la valeur du courant ne dépasse pas les 20 nA pour le second cycle de balayage. Trois pics de réduction sont observés presque au même potentiel que ceux révélés en milieu borate [129].

Le comportement anodique est similaire à celui observé pour le BTA, mais le courant du pic est faible à 0.1 mM d'ATA. Alors qu'avec 10 mM d'ATA le courant du pic augmente de façons très significative avec le nombre de cycles. Or, selon plusieurs auteurs [Kertit, Trachli et autres], l'ATA peut former un film polymère par électro-oxydation [76] et également forme un complexe ATA – Cu(I) ou ATA- Cu(II). L'augmentation du courant de pic peut alors être attribuée à la formation plus en plus importante de poly(amino-triazole), pATA.

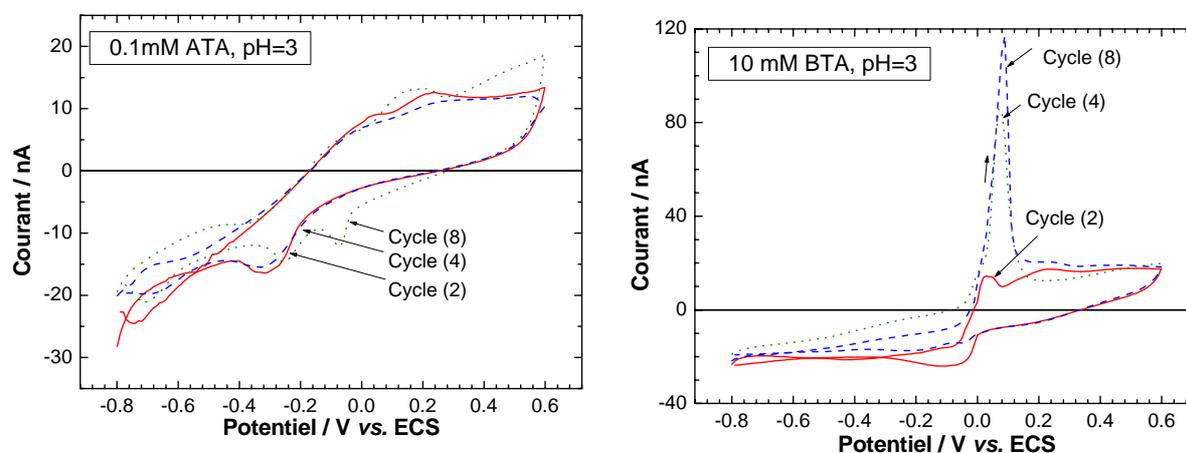


Figure IV- 38: Voltamétrie cyclique de la patine/ microélectrode

dans une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 : (a) 1 mM ATA, (b) 10 mM ATA.

IV 4.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure IV-39 représente les diagrammes d'impédance de la patine dans une solution de $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 en présence de différentes concentrations de l'ATA et à deux temps de l'immersion, après 1 heure et 24 heures.

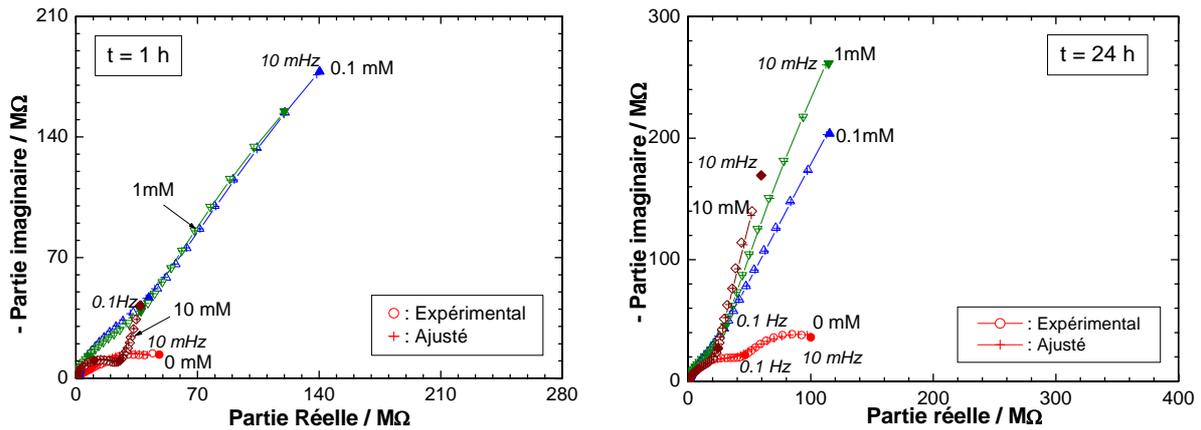


Figure IV- 39 : Diagrammes d'impédance de patine/Microélectrode dans une solution de $0.2 \text{ gL}^{-1} \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ à pH 3 en présence de ATA à différentes concentration. (a) 2h, (b) 24h.

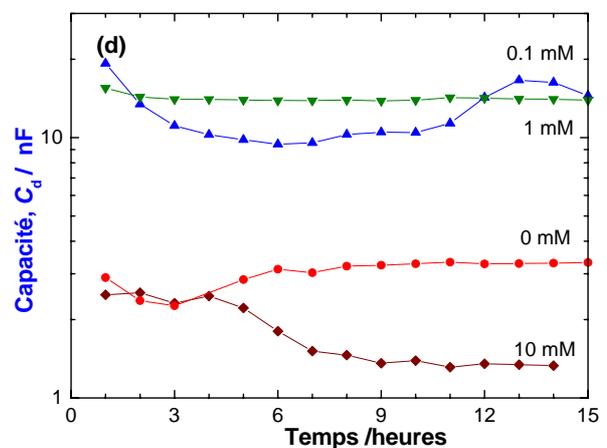
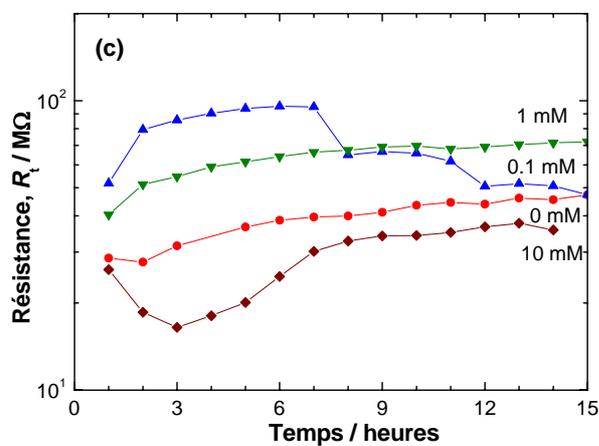
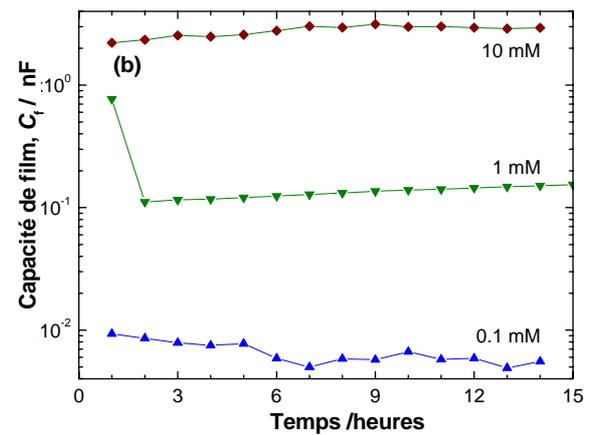
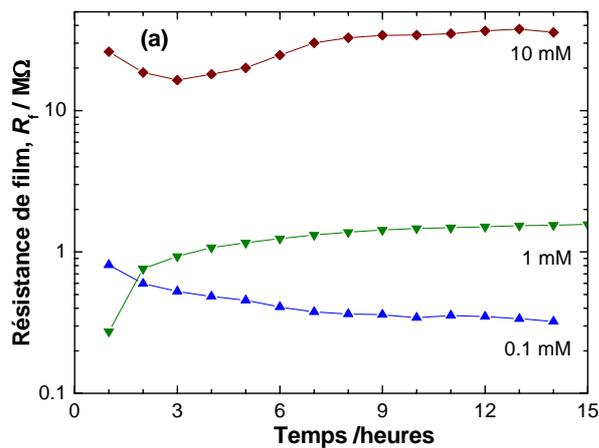
Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquence examiné. Le module de l'impédance à une fréquence donnée augmente avec le temps et avec la concentration de l'ATA à quelques exceptions près. Après une heure d'immersion, l'impédance mesurée pour 10 mM d'ATA est inférieure à celle mesurée pour 0.1 mM. Alors qu'après 24 heures, le module de l'impédance à la plus basse fréquence utilisée devient plus grand pour 10 mM que pour 0.1 mM. La boucle hautes fréquences ne commence à apparaître clairement qu'à partir de 10 mM, contrairement au résultat obtenu en présence du BiTA. En présence de cet inhibiteur, on observe clairement deux boucles.

Les spectres de ces diagrammes d'impédance ont été traités par un ajustement de paramètre par un circuit 3RC (Figure III-10). Les résultats de calcul sont présentés sur la figure IV-40.

Pour les premières heures d'immersion R_f , la résistance du film diminue pour les concentrations 0.1 et 10 mM, puis elle se stabilise après 12 heures de l'immersion. C_f , capacité du film quant à elle reste constante. L'épaisseur du film évaluée à partir de la valeur de C_f montre qu'elle est proportionnelle à la concentration en inhibiteur dans les conditions de nos expériences.

La résistance de transfert de charge R_t tend à augmenter indiquant un renforcement du pouvoir inhibiteur de l'ATA sauf pour la concentration en ATA de 1 mM. Elle révèle la valeur de R_t la plus grande au début de l'immersion, puis diminue avec le temps, sauf pour la concentration en ATA de 0,1 mM. Dans ce milieu, elle diminue avec le temps. Au bout d'une journée, sa valeur est comparable à la solution témoin. En présence en ATA de 10 mM, R_t est la plus

petite, ce résultat peut être dû à l'électro-polymérisation de l'ATA. La capacité de la double couche C_d augmente avec l'ajout de l'ATA, sauf pour la concentration la plus élevée testée ici. Il est possible qu'en même temps que pATA, co-existe un film complexe ATA – Cu(I) qui donne la concentration en Cu(I) plus élevée, d'où l'augmentation de C_d . Cependant, l'effet inhibiteur de l'ATA retarde le processus de dégradation rendant R_t plus grand. Quand le pATA est bien formé, en revanche, C_d diminue avec son épaissement. La variation de R_F indique cependant un bon effet protecteur du BITA pour la concentration élevée.



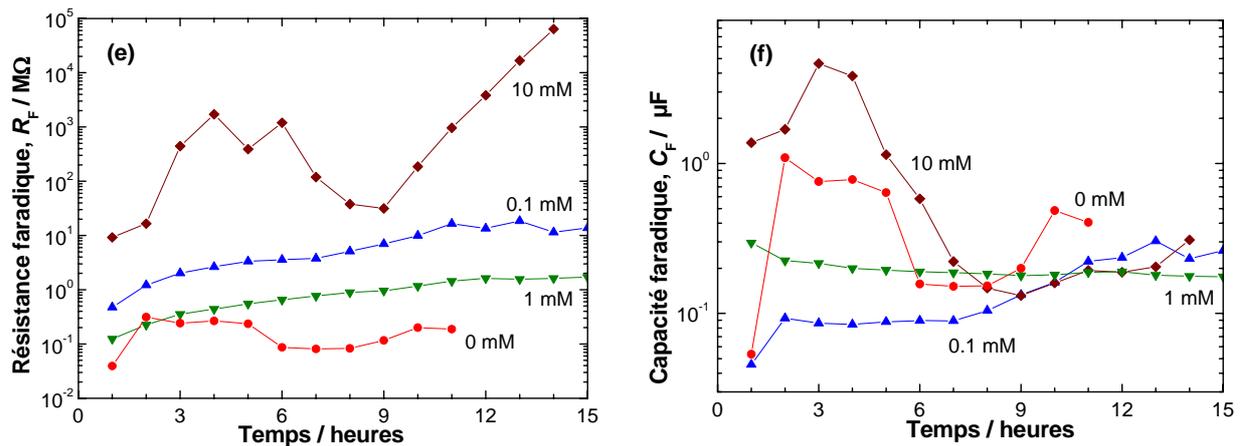


Figure IV- 40 : Variation en fonction du temps et de la concentration en ATA des paramètres déterminés par l'ajustement avec le circuit présenté sur la figure IV-39.

IV 4.3.3 Analyse par DIA

Zone I : la régions à hautes fréquences indique clairement est mélange de transfert de charge et du transport ceci est bien indiqué sur les diagramme d'impédance ou une partie du premier processus est observée (Figure 41). Ceci indique un ralentissement du processus de transfert de charge, c-à-dire un ralentissement de la corrosion indiquant ainsi que l'ATA devra être un bon inhibiteur.

Zone II : la diffusion sphérique est bien visible sur les diagrammes du DIA (Figure 41).

Zone III : c'est une région de mixture entre la diffusion sphérique et la réaction de passivation (complexion entre ATA et patine).le domaine de fréquence n'est pas assez pour la détermination exacte de la résistance, mais elle peut être évaluer à partir du diagramme temporel, ou la variation du LgR forme presque une plateau. Les valeurs éluées sont extrêmement hautes. L'examen de ces résultats et d'autres (non figurant ici) montrent que l'ATA agit en forte concentration et pour des durées d'immersion plus longues.

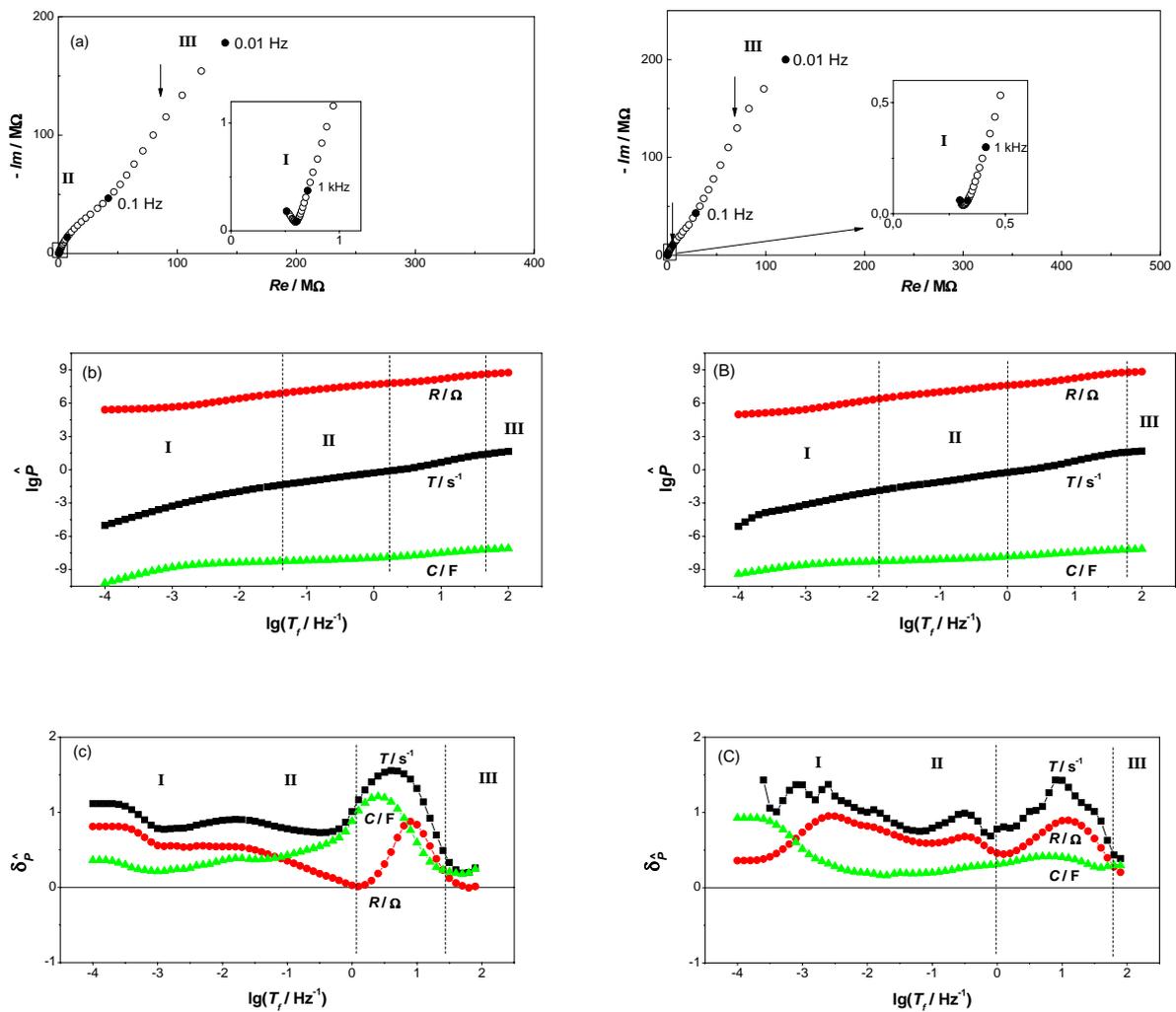


Figure IV- 41: Patina with 0.1 mM ATA/2 hours (24) immersion: a) impedance diagram; b) temporal plot; c) differential temporal plot

IV 5 Conclusion

Dans le présent travail, nous avons établi la procédure de la patine sur le bronze B66, représentant celle formée sur une statue de bronze dans un site urbain ou marin - urbain. La caractérisation par EDS et Raman nous ont montré que la patine formée en milieu sans chlorure est constituée de deux couches bien distinctes, la couche interne contenant en plus des carbonates et sulfates de cuivre une proportion élevée en produit d'étain (oxyde et hydroxyde d'étain). La couche externe, quant à elle, est composée d'antlerite et de malachite. En présence des chlorure, la structure est de trois couches une externe majoritairement des

produits de cuivre, une couche intermédiaire compacte, et une couche interne. Cependant les composés chlorurés (posnjakit) se situent essentiellement entre la couche intermédiaire et la couche externe. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Robbilola [98,100,103,132] mais avec une différence sur la position de l'étain qui selon le même auteur se situe dans la couche externe ce qui n'est pas notre cas, sûrement en raison de la différence en vitesse de formation.

Concernant l'étude électrochimique de la patine, isolée de son substrat, par la microélectrode à cavité, la voltamétrie cyclique réalisée en milieu borate a révélé la présence de deux pics pendant le balayage cathodique attribués au couples oxydo - réduction Cu(II)/ Cu(I) et Cu(I)/Cu(0).

En milieu acidifié du sulfato-carbonate, nous avons pu déterminer la différence de l'activité entre la patine de la couche interne et celle externe. En effet, nous avons observé deux pics anodiques dus à l'oxydation du Cu(0) en Cu(I) et Cu(I) en Cu(II) pour la couche externe. Un pic au potentiel très négatif correspondant à la dissolution Sn^{2+} en Sn^{4+} est également observé. Ce résultat est en accord avec les différentes analyses effectués EDS et Raman sur les deux couches.

L'étude de l'effet inhibiteur des trois composés par la voltamétrie cyclique a montré que ces derniers ont un effet stabilisant sur la patine. En effet l'ajout de 10 mM du BiTA entraîne une disparition complète de des pics d'activation, alors qu'en présence du benzotriazole le courant diminue mais pas de façon significative, cela suppose que le benzotriazole n'as pas un effet inhibiteur immédiat, par contre son pouvoir protecteur s'améliore remarquablement avec le temps de l'immersion contrairement au cas du BiTA.

En présence de l'ATA, l'effet inhibiteur n'est pas facilement pas mis en évidence, car cette molécule est polymérisable. Alors, il est difficile de séparer le pic d'activation due à la dégradation de la patine et celui dû à la polymérisation.

La spectroscopie d'impédance électrochimique à la différence de la voltamétrie cyclique a bien pu faire la différence entre les trois inhibiteurs étudiés.

La méthode d'analyse différentielle d'impédance nous à permis d'étudier quantitativement et qualitativement l'effet inhibiteur du bitriazole. Ainsi les résultats obtenus par la linéaire temporel montre qu'en présence de cette molécule une troisième zone de grand valeurs de résistance apparaît en hautes fréquences et que la valeur la plus élevée est obtenue pour une

concentration de 0.1 mM. L'utilisation de la différentielle temporelle a permis de raffiner le model proposé incluant une diffusion hémisphérique (Figure IV-25).

CHAPITRE V

CARACTERISATION ET PROTECTION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

Chapitre V : Caractérisation et protection des bronzes archéologiques

Les objets archéologiques en bronze exposés dans les musées ont souvent subi des dégradations spontanées dues à l'agressivité de l'environnement des musées. Or, les objets enfouis pendant des siècles dans le sol ou dans un milieu aqueux ont acquis une certaine stabilité avec ce milieu. Les processus de corrosion se sont alors ralentis jusqu'à devenir négligeables. Cependant après le déterrement, le changement brutal de milieu, parfois l'exposition en milieu agressif comme l'atmosphère marine et/ou urbaine provoque le redémarrage de la corrosion. La protection des objets métalliques du patrimoine culturel devient alors d'une grande importance, voir impérative.

V 1 Rappel bibliographique

Les bronzes sont des alliages employés très tôt par les hommes et de ce fait l'archéologie nous livre chaque jour une grande quantité d'objets en bronze. Il existe donc toute une partie de la recherche qui travaille dans le but de caractériser les patines naturelles des objets archéologiques en bronze [150,151,152,153]. Pour ce faire de nombreuses techniques d'analyses et de caractérisation sont mises en œuvres : FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) [154], PIXE (Particle Induced X-ray Emission) [155], RBS (Rutherford Back Scan Spectroscopy) [156], AES (Auger Electron Spectroscopy) [157], XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) [158], XRD (Diffraction des Rayons X) [159] AFM (Atomic Force Microscopy) [160], etc.

Plusieurs études se sont intéressées aux processus de formation de patine sur les bronzes dans divers milieux naturels ou artificiels [169,170,171, 172,173,174,175,176]. Malgré ces données physico-chimiques importantes, une étude approfondie reste cependant nécessaire pour envisager un moyen efficace de protections adaptées à ces objets nécessitant des attentions particulières. En plus des objets archéologiques exposés dans des musées, la mise au point de la protection par traitements appropriés des objets exposés à la corrosion atmosphérique, tels que les statues de bronze dans un milieu urbain, est d'une nécessité urgente. A ce but, de nombreux produits organiques sont actuellement utilisés, qui forment soit une couche protectrice épaisse (cire, laque, polymère,[177,178,179,180,181]), soit une couche mince (notamment inhibiteur de corrosion [182]).

Un des inconvénients de la première catégorie, c'est le risque de génération d'une corrosion microbienne des revêtements [183,184]. En effet, la germination enzymatique forme un biofilm et le milieu sous ce film devient plus acide conduisant à une lixiviation sélective de la patine protectrice. Apparaissent alors une fragilisation du matériau, changement de porosité, et des fissures. La deuxième catégorie (inhibiteur organique), surtout la famille de triazoles est largement utilisée pour la lutte contre la corrosion des bronzes [162,163,167]. Ces composés sont fréquemment employés dans des solutions de sel neutre, alors qu'il est primordial d'examiner leur pouvoir protecteur non seulement du substrat de bronze mais également à la patine en milieu acide [174].

L'objectif de ce chapitre est d'abord la caractérisation par la spectroscopie Raman et l'analyse EDS des patines naturelles recueillies sur des pièces de monnaies romaines. A l'aide de la microélectrode à cavité, nous allons examiner leur comportement électrochimique par la spectroscopie d'impédance électrochimique, puis l'évaluation du pouvoir protecteur de trois inhibiteurs sur une patine synthétique et sur des pièces de monnaie.

V 2 Résultats expérimentaux

Les pièces de monnaie examinées proviennent du Maroc et datables du Bas Empire Romain (307 - 333 après JC). Leur forme d'origine n'a pas changé même si leurs inscriptions, souvent recouvertes de patine, avec le phénomène de corrosion associé, est devenue difficilement déchiffrable [185]. L'aspect visuel des pièces est d'abord enregistré par un appareil photo figure V-1 . nous avons constaté que certaines d'entre-elles sont recouvertes de patine rouge noirâtre tandis que les autres couvertes de patine vert-grisâtre.

Parmi les différentes monnaies, nous avons choisi une (pièce 1) pour une étude approfondie.

La patine formée sur cette pièce de monnaie est vert foncé. La raison de ce choix est double :

- C'est la couleur plus communément rencontrée sur les bronzes, et alors elle peut être considérée comme la plus représentative parmi elles,

Sa patine est plus épaisse alors elle est plus apte au prélèvement de la patine. Le diamètre de pièce est d'environ 15 mm. Nous avons réalisé une coupe transversale sur un coin de cette pièce de monnaie. Avant de rechercher les caractéristiques électrochimiques de patine, nous avons effectué des identifications chimiques par EDS et la spectroscopie Raman. Nous avons également prélevé la patine en raclant la surface à l'aide d'une petite spatule. La patine est ensuite introduite dans la cavité de microélectrode.



*Figure V-1 : Clichés de quelques pièces de monnaie du Bas Empire Romain.
Les diamètres de ces pièces sont toutes environ 15 mm.*

V 2.1 Analyse par MEB-EDS

Des analyses EDS couplées avec le MEB sur la coupe transversale sont présentées sur la figure V-2. La figure (a) montre l'image MEB. La zone noire au-dessus de l'image correspond à la résine époxy dans laquelle la pièce est moulée. Nous pouvons reconnaître les deux zones principales. La partie inférieure correspond au métal de base alors que la zone supérieure, grise, correspond à la couche de patine. Selon Robbiola et al [186], la régularité de surface de l'objet façonné, la couleur de la patine observée et sa structure ont permis de classer la patine de cette pièces en type I, bien que la surface initiale n'ait pas été entièrement conservée. Dans la partie inférieure, les grains cristallins (gris dans l'image) de forme aplatie séparés par les bandes blanches, suggèrent que la pièce de monnaie examinée a été martelée à froid.

La composition des majeurs éléments du substrat du bronze est déterminée par les valeurs en moyenne sur neuf zones différentes. Les résultats de mesures sont présentés dans le tableau V-1. %-at indique le pourcentage atomique alors que %-ms est celui massique.

	Cu	Sn	Pb	Fe	Al
%-at	80.0	7.75	10.9	0.74	0.54
%-ms	61.1	11.1	27.2	0.24	0.36

Tableau V-1 : Composition de la pièce de monnaie romaine analysée (pourcentage calculé uniquement à partir des éléments analysés).

D'après le tableau, le bronze examiné est riche en Pb (27 % en masse), et plutôt pauvre en étain (11 %). Par conséquent ce bronze est un alliage Cu-Pb-Sn.

Les cartographies réalisées par analyses EDS sur la section transversale de la pièce de monnaie (environ $800 \times 400\mu$) sont présentées sur les figure (b) à (i).

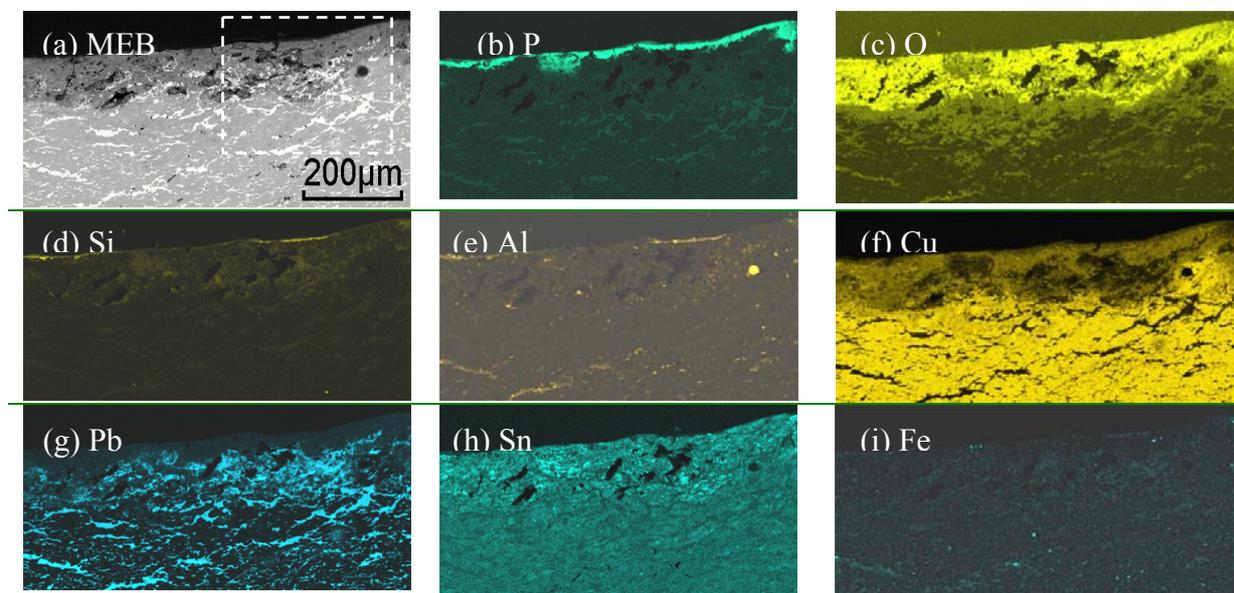


Figure V-2 : Photo MEB et analyse EDS de la coupe transversale d'une pièce de monnaie en bronze archéologique

Ces cartographies indiquent une forte hétérogénéité du substrat et de la patine. La figure V-2b montre un domaine riche en phosphore est limité uniquement à l'extrême surface en couche mince (quelques μm). La présence de cet élément limitée à la surface sera due aux manipulations humaines répétées, ce qui authentifierait l'ancienneté de la pièce. En ce qui concerne la distribution de l'oxygène (c), cet élément se trouve dans la partie supérieure et dans les joints de grain. Cet élément permet de définir la zone de la couche de patine de 100 μm environ. La présence d'oxygène, du silicium et du calcium (non présenté ici) sont exogènes et proviennent de la contamination par le sol pendant la formation de la patine. Cependant nous pouvons constater que l'aluminium (figure V-2e) est présent dans la matrice

du bronze comme espèce endogène mais également par la contamination par le sol dans lequel la pièce a été enterrée. En outre, la présence de cet élément sera également attribuée à la pollution de la surface de monnaie par l'alumine pendant le polissage.

Au-dessous de cette couche de patine, deux composants principaux ont été détectés en proportions variables, le cuivre sur la figure V-2f et le plomb sur la figure V-2g. L'étain quant à lui est plus concentré dans la patine que dans la matrice du bronze. Nous pouvons constater également que le cuivre est bien l'élément majoritaire du métal d'origine. Le rapport Cu/Sn est plus grand dans la partie patine que dans le substrat du bronze. Une dissolution sélective du cuivre peut avoir lieu, elle est souvent connue sous le nom de décuprification [187-188]. Le plomb, le deuxième élément principal, est bien distribué au niveau des joints de grain (les zones riches en plomb sont représentées par la couleur blanche sur l'image MEB, figure V-2a). Cependant le fer est uniformément distribué dans le bronze comme dans la patine, bien qu'un léger enrichissement soit observé dans les zones où le Pb est plus abondant.

Nous avons réalisé des analyses EDS sur certaines zones spécifiques qui ont été marquées de A à G sur l'image de MEB sur la figure V-3. La zone concernée est marquée sur la figure V-1a par un cadre en pointillé.

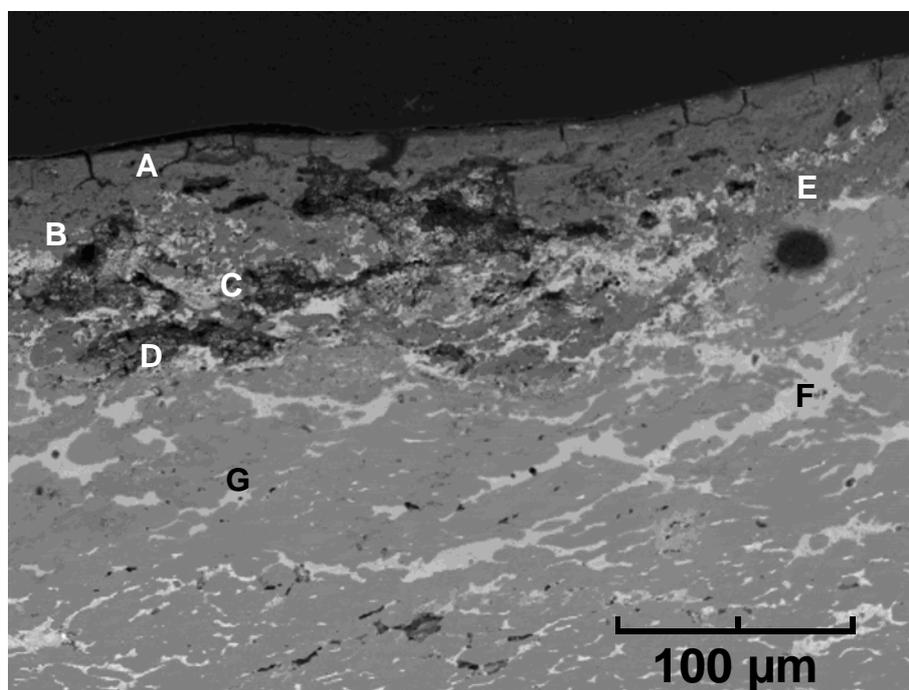


Figure V-3 : Photo MEB de l'interface patine / bronze. Les points A à G indiquent les positions là où ont été réalisés les analyses quantitative des éléments.

Les résultats de ses analyses, récapitulées dans tableau V-2, présente une grande variabilité dans la composition de la pièce. L'analyse quantitative de l'oxygène et du carbone n'a pas été réalisée. Le pourcentage indiqué est normalisé à la somme des l'éléments analysés en tant que 100 %.

La présence du calcium est aussi indiquée. A la surface de la patine (zone A), la concentration de P est supérieur à 32 %-at comme il est illustré qualitativement sur la figure V-3b. Dans les zones B à E (couche de patine), la teneur en étain est environ 5 %-at dans toutes les zones examinées. Alors que la présence des chlorures dans les zones D et E près de l'interface patine / bronze peut être expliquée par la migration de ces derniers lors du processus de corrosion. Dans certaines zones, nous pouvons remarquer une dégénération locale de la patine du type I en patine du type II. En effet cette transformation est visible en particulier dans la zone F, où le précurseur de la patine est probablement formé par la corrosion du substrat. Les zones Fet G sont riches en Pb. La teneur en Pb peut atteindre 65 %-at dans certaines zones.

Element	A	B	C	D	E	F	G
Cu	47.35	78.37	52.75	55.74	75.18	12.96	21.61
Sn	3.20	8.71	4.83	4.53	3.31	0.00	0.00
Pb	1.90	7.95	35.09	33.52	14.52	70.05	65.23
Fe	1.01	0.82	0.93	0.50	0.95	0.36	0.70
Al	2.85	0.87	0.05	1.23	1.41	0.40	0.00
P	32.69	0.35	0.20	0.00	0.43	1.42	0.00
Si	6.48	2.38	6.14	2.82	2.79	1.23	0.50
Ca	3.08	0.00	0.00	0.00	0.59	0.27	0.44
Cl	1.43	0.57	0.00	1.67	0.82	13.31	11.52

Tableau V-2 : Composition d'un échantillon de pièce de monnaie romaine en différents endroits en pourcentage atomique sur les éléments analysés par EDS.

V 2.2 Analyse par spectroscopie Raman.

Pour mieux compléter les analyse EDS, nous avons effectué des analyses de la spectroscopie Raman le long de la section transversale du secteur corrodé du substrat. Comme il a été signalé dans le chapitre précédent, les spectres Raman montrent une fluorescence importante dans la zone de patine par la pénétration de la résine époxyde. Alors, quelques spectres sont collectés sur la patine prélevée directement de la surface de la pièce de monnaie. La figure V-4 représente les spectres Raman des trois prélèvements. Sur le spectre (a), nous avons identifié plusieurs oxydes bien cristallisés. La bande située à 219 cm^{-1} est attribuée à Cu_2O (cuprite) tandis que celle à 630 et 428 cm^{-1} correspond à SnO_2 (cassiterite) [191]. La bande située à 148 cm^{-1} caractérise l'oxyde de plomb $\alpha\text{-PbO}$ sous une structure tétragonale (litharge) [192].

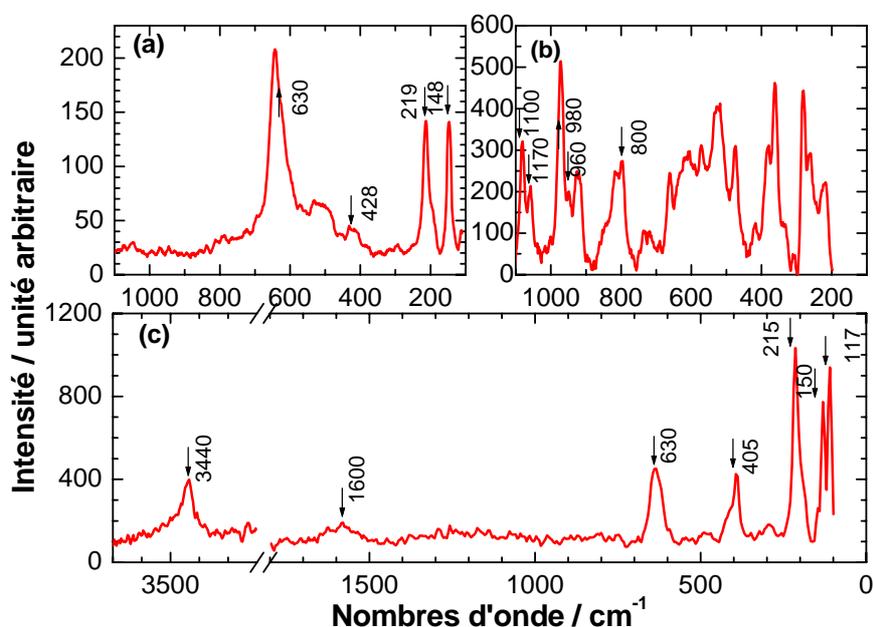


Figure V-4 : Spectre Raman de trois patines prélevées (sans moulage dans une résine epoxy) de la pièce de monnaie.

La figure V-4b révèle plusieurs bandes ; la première entre 1100 cm^{-1} et 800 cm^{-1} caractérise la vibration symétrique interne des phosphates (960 cm^{-1}), et des sulfates (980 cm^{-1}), et des carbonates (1070 cm^{-1}) tandis que la bande à $400 - 700\text{ cm}^{-1}$ est due au recouvrement [145]. Ceci indique la présence de sels dans la partie externe de la pièce de monnaie en contact avec le sol. Cependant la complexité du spectre Raman rend difficile l'identification exacte des composés.

Sur le spectre figure V-4c, la bande située à 3440 cm^{-1} est liée à une élongation de OH^- , tandis que celle en 1620 cm^{-1} est liée à la déformation de OH^- en H_2O . Les bandes observées à 405, 215 et 117 cm^{-1} caractérisent les chlorures de cuivre hydratés, l'ériochalcite $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [193]. Alors que la bande située à 150 cm^{-1} est attribuée à un mélange de cuivre-plomb de l'oxychlorure, le cumengéite $\text{Cu}_{20}\text{Pb}_{21}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40}$ [194]. Le pic à 630 cm^{-1} déjà décrits dans la figure V-4a est lié à SnO_2 . Nous n'avons détecté aucune bande entre 3300 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} , c'est pourquoi nous avons supprimé cette partie du spectre dans la figure.

Nous avons aussi réalisé des spectres entre l'interface patine / bronze de la coupe transversale. La figure V-5 a-b représente l'ensemble des spectres réalisés dans cette zone. Cette partie correspond à des zones riches en cuivre et pauvres en étain comme il est indiqué par l'analyse EDS au point B.

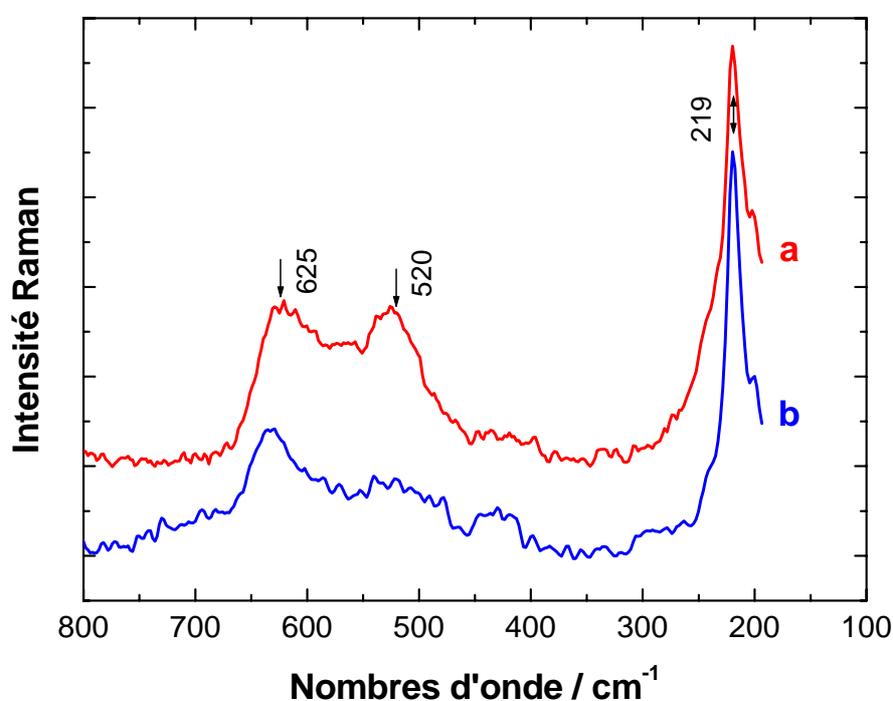


Figure V-5 : Spectres Raman de l'interface bronze- patine réalisés au point B.

Le spectre de la figure V-5 représente les mêmes bandes que le spectre de la figure V-4 qui correspondent respectivement aux oxydes de cuivre et d'étain CuO_2 et SnO_2 . Cependant les spectres V-4a et V-4b analysés montrent une exaltation d'une bande large en 500 et 640 cm^{-1} avec les deux maximums situés à 520 caractéristique de Cu-OH et 625 cm^{-1} attribué à Cu-O [195]. Ce spectre caractérise alors la couche passive de cuivre constitué de Cu_2O mal-cristallisé ou de nana-structure [196].

Une vibration de SnO₂ nanométrique (10nm) devrait se manifester à 580 cm⁻¹ mais elle est masquée par la bande d'oxyde de cuivre décrite ci-dessus. Notons qu'il a été difficile d'attribuer ces bandes, mais dans le cas du SnO₂ nanométrique le spectre Raman dépend de la taille des grains. Un pic intense apparaît quand la taille est plus grande que 2.5 nm. Le spectre Raman d'oxyde de cuivre est toujours représenté par deux bandes larges, qui peuvent être augmentées par l'effet SERS dû à la présence du métal. C'est pourquoi nous avons attribué le spectre figure V-5b à un mélange cristallin de Cu₂O et de SnO₂, tandis que la figure V-5a représente la couche passive sur le cuivre et du Cu₂O cristallin.

Nous avons réalisé également des analyses spectrales sur les zones riches en plomb qui correspondent aux joints de grain dans la structure indiquée par les zones F (Figures V-6a-c pour l'analyse EDS) et G (Figure V-5d).

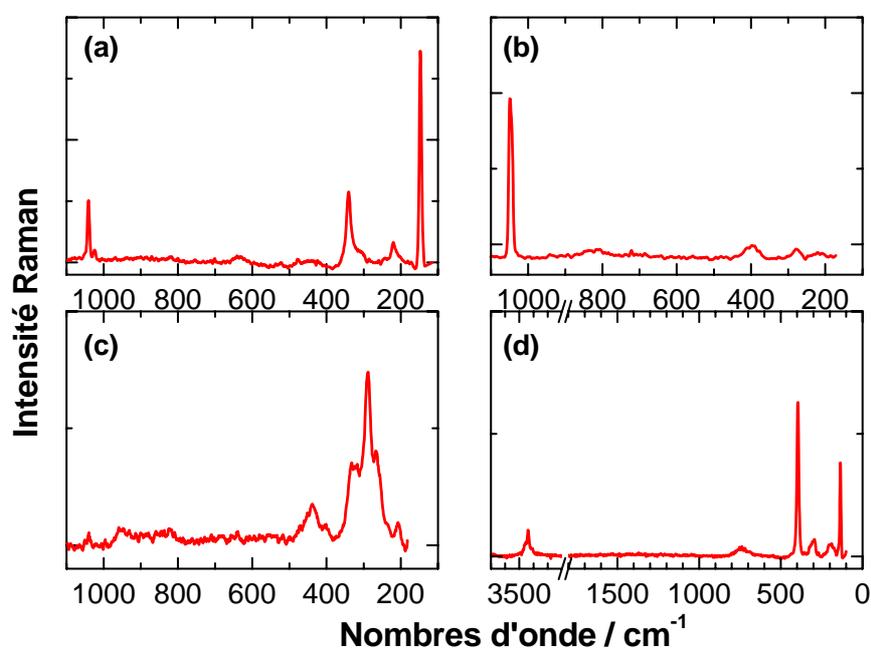


Figure V-6 : Spectres Raman collectés aux joints de grains, (a-c) au point F, et (d) au point G (Figure V-3).

La figure V-6a révèle la présence du Cu₂O vers 219 cm⁻¹, d'oxyde de plomb α -PbO à 148 et 335 cm⁻¹ comme nous l'avons déjà observé sur la figure V-4a. La bande située à 1050 cm⁻¹ est attribuée au carbonate hydraté du plomb, hydrocerussite (2PbCO₃·Pb(OH)₂) [198].

Les spectres Raman présentés dans la figure V-6b montrent que cette zone se compose principalement de l'hydrocerussite, tandis que le spectre 6c indique la présence d'oxychlorure avec deux pics à 330 et 270 cm⁻¹ sous forme de laurionite (PbClOH) ou la mendipite (PbCl₂·PbO) [199,200,201] avec le β -PbO orthorhombique (massicotite 420 et 290 cm⁻¹). Le

spectre 6d correspondant à la crevasse près du point G de la figure V-4, caractérise l'hydroxychlorure du cuivre (II). Il est similaire à celui présenté sur la figure V-4c, sauf l'intensité des pics. Il est important de noter que le Pb a été détecté par EDS dans cette zone et la composition de cette zone n'est pas exactement de l'eriochalcite. A noter aussi que les analyses Raman et EDS ne sont pas effectuées exactement aux mêmes endroits. Plutôt la teneur élevée en Pb peut indiquer que les analyses ont été légèrement focalisées au-dessous de la position des analyses Raman. Ceci indique également une hétérogénéité élevée dans la composition des sels sur la surface et à la frontière des grains.

Ces résultats révèlent une attaque préférentielle aux joints de grain riche en [162,163] avec la formation des minerais stables dans les crevasses. Ils sont en accord avec ceux rapportés par Constantinides et col [143] et par Wadsak et col [202]. La présence des chlorures et des phases carbonatées (hydrocerussite) est usuelle dans les objets enfouis dans le sol. En effet les chlorures conduisent à une corrosion localisée, tandis qu'une augmentation du pH induite par réduction d'oxygène favorise la formation des carbonates. Robbiola et col [141] ont identifié la présence des carbonates dans un milieu modérément alcalin alors qu'aucun sel de carbonate n'a été détecté sur un objet de bronze archéologique provenant de Syrie [203].

V 2.3 Voltamétrie cyclique et Spectroscopie Raman in situ

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la patine a été prélevée de la surface de la pièce de monnaie puis introduite sous forme de poudre finement broyée dans la cavité de microélectrode.

Nous avons d'abord caractérisé la réactivité électrochimique de la patine par une voltamétrie cyclique en milieu borate dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la patine synthétique (IV 3.3.2 i).

Sur la figure V-7 trois pics de réduction bien distincte sont observés lors du balayage de potentiel vers des valeurs plus négatives au-delà du deuxième cycle. Les espèces impliquées ont été également identifiées par la spectroscopie Raman par les compositions de patines avant et après chaque pic. La figure V-8 montre deux résultats d'analyse Raman in-situ, avec un rai vert à 514,5 nm et l'autre rouge à 632.8 nm afin d'éviter la résonance des matériaux colorés de la patine.

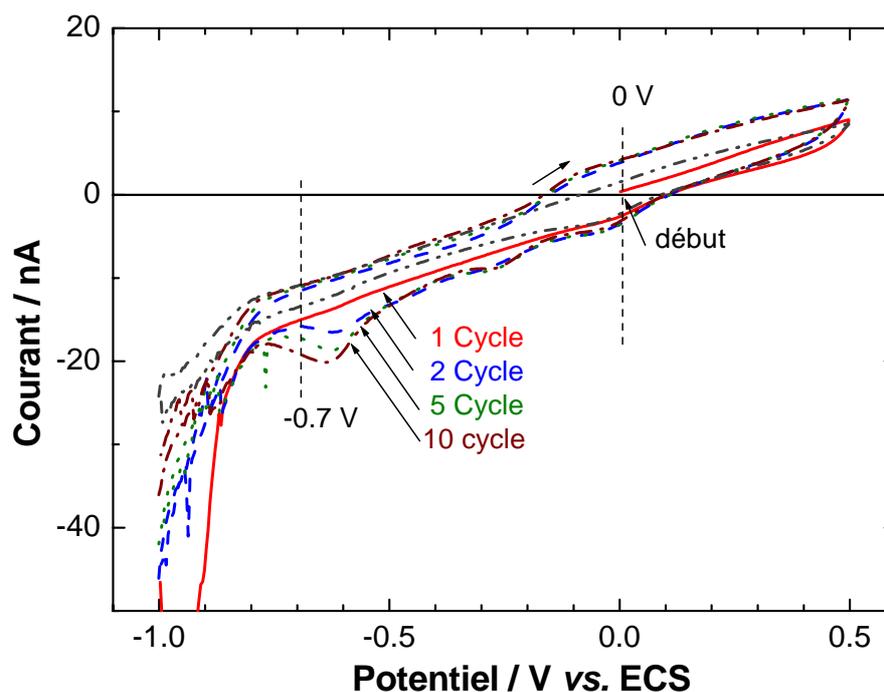


Figure V-7 : Voltammogrammes de la patine dans la microélectrode à cavité.

Dans $10 \text{ g.L}^{-1} \text{ K}_3\text{BO}_4$.

La figure V-8a est un spectre collecté à 0V au voisinage du potentiel de circuit ouvert avant le balayage de potentiel. Ce spectre montre la présence d'oxydes $\alpha\text{-PbO}$, du SnO_2 et Cu_2O , comme nous l'avons vu sur la patine (figure 3a). Après l'enregistrement de ce spectre, nous avons effectué un balayage de potentiel anodique (vers des valeurs plus positives) puis un balayage de retour à 0 V_{ECS} . Le balayage est alors arrêté et une nouvelle mesure spectrale est effectuée. Nous avons alors détecté la présence de $\alpha\text{-PbO}$, SnO_2 et Cu_2O (Figure V-8b). Ces composés restent toujours comme le constituant de la patine, mais avec une augmentation de teneur en Cu_2O (élargissement de la bande $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ et le pic intense à 210 cm^{-1}). Nous avons constaté également la formation d'une nouvelle espèce dont le pic caractéristique apparaît à 470 cm^{-1} . C'est la transformation du cuivre en cuprique CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Le spectre V-8c a été obtenu à $E = -0.7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (fin du premier balayage cathodique). Toutes les bandes correspondant aux différentes bandes des minerais de Pb, Sn, et de Cu ont disparu, ce qui indique la réduction de ces espèces en état métallique. Pendant le deuxième balayage anodique, à 0 V_{ECS} (Figure V-7d) le spectre montre un pic à 220 cm^{-1} et une bande large entre 400 et 600 cm^{-1} caractérisant la formation de Cu_2O , toutefois les intensités des pics diminuent considérablement montrant une perte de cristallinité du produit formé pendant le balayage

anodique. C'est sans doute cette perte de cristallinité qui est l'origine de l'apparition des pics cathodiques.

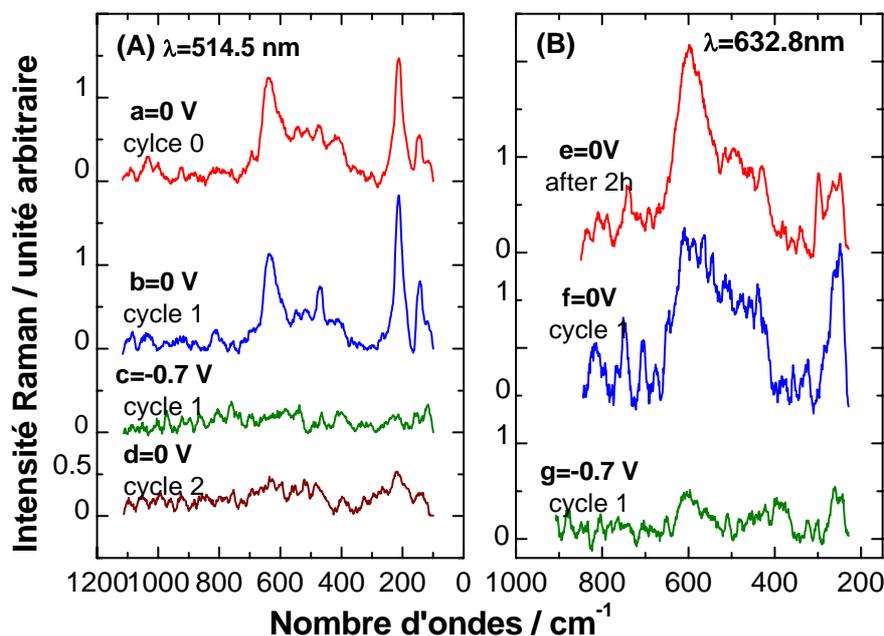


Figure V-8 : Spectres Raman in-situ enregistrés pendant la voltamétrie cyclique à deux potentiels indiqués sur la figure V-7 (A) avec un faisceau laser de 514.5 nm, et (B) avec un faisceau laser de 632.8 nm. Le numéro du cycle et le potentiel du cycle où les spectres Raman sont enregistrés sont indiqués sur la figure.

Pour les analyses avec la raie 632.8 nm, les résultats sont similaires sauf pour le comportement du SnO₂. Par exemple avec le maintien de potentiel à 0 V_{ECS} pendant deux jours, le pic (figure V-8e et 8f) caractéristique du SnO₂ (630 cm⁻¹) a disparu. Cependant le même pic disparaît aussi quand l'électrode est polarisée à -0.7 V_{ECS} dans la première série d'analyse spectre (g). Nous pouvons alors supposer que le processus faisant disparaître le SnO₂ n'est pas uniquement une oxydo - réduction mais également une réaction chimique. Selon les résultats publiés par Huang et col [204], le pic de réduction de SnO₂ en milieu alcalin est très petit comparé aux pics anodiques. En outre, le potentiel de réduction de SnO₂ dans le milieu utilisé est estimé à -0.6 V_{ECS}. La réduction de SnO₂ peut donc être masquée par le pic de courant situé au potentiel le plus cathodique.

Ainsi dans un milieu faiblement agressif, la solution de borates, la réduction de la patine seulement peut être observée. Les trois pics de réduction apparus sont attribués aux couples oxydo - réduction suivants : Cu(II)/Cu(I) à 0 V_{ECS}, Cu(I)/Cu(0) à -0.6 V_{ECS}, et PbO/Pb(0) à 0.25 V_{ECS}.

V 3 étude de l'effet inhibiteur

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats obtenus par l'application des inhibiteurs utilisés dans le cas de la patine synthétique lors de l'étude avec la microélectrode à cavité. Mais avant de présenter les résultats obtenus avec les pièces de monnaie archéologiques, nous allons exposer des testes sur des électrodes de bronze couvertes de patine synthétique dans les conditions déjà citées. Ici, c'est bien l'ensemble substrat – patine qui est étudié contrairement aux cas du chapitre IV où les résultats sont spécifiques à la seule patine.

V 3.1 Effet inhibiteur sur le bronze recouvert de la patine synthétique.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes limités aux méthodes électrochimiques au potentiel de corrosion pour ne pas modifier l'état de surface.

V 3.1.1 Effet inhibiteur du bitriazole (BiTA).

La Figure V-9 représente la variation du potentiel du circuit ouvert E_{oc} dans la solution simulée de pluie acide en milieu urbain à différentes concentrations en BiTA.

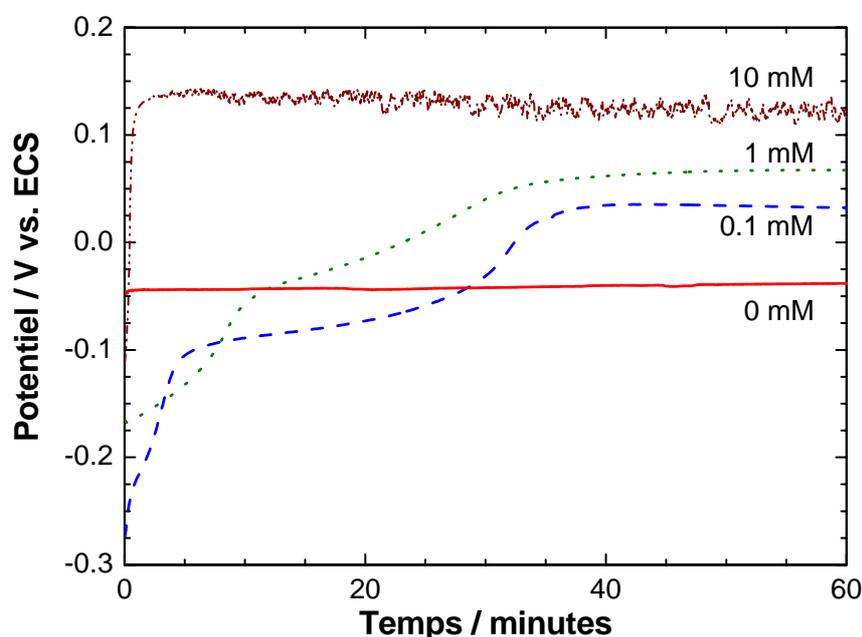


Figure V-9 : Evolution du potentiel de corrosion du système patine bronze dans $0.2\text{g.L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 0.2\text{g.L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH 3, en absence et en présence du BiTA.

A pH 3, dans une solution sans inhibiteur, le potentiel reste inchangé pendant toute la durée d'immersion. Alors que l'ajout de BiTA, même à une concentration de 0.1 mM entraîne une forte variation E_{oc} . Juste après l'immersion, il est beaucoup plus négatif, $-0.27 V_{ECS}$ au lieu de $-0.05 V_{ECS}$ en absence de l'inhibiteur. Ensuite, E_{co} devient plus positif en marquant un palier vers $-0.1 V_{ECS}$ pendant 20 minutes, puis évolue de nouveau vers de valeurs plus positives et se stabilise à $E_{oc} = 0.05 V_{ECS}$. Pour les autres concentrations il passe de $-0.2 V_{ECS}$ à $0.07 V_{ECS}$ pour 1 mM et de $-0.2 V_{ECS}$ à $0.12 V_{ECS}$. Cette variation peut être expliquée par le fait que le BiTA diminue principalement le processus cathodique au début d'immersion, puis abaisse la vitesse de réaction anodique, par exemple par la formation du film complexe avec les ions cuivre formés par la corrosion du substrat.

Cependant pour mieux connaître l'effet du BiTA sur le comportement du système bronze - patine dans une solution simulant la pluie acide urbaine, nous avons eu recours à la spectroscopie d'impédance électrochimique

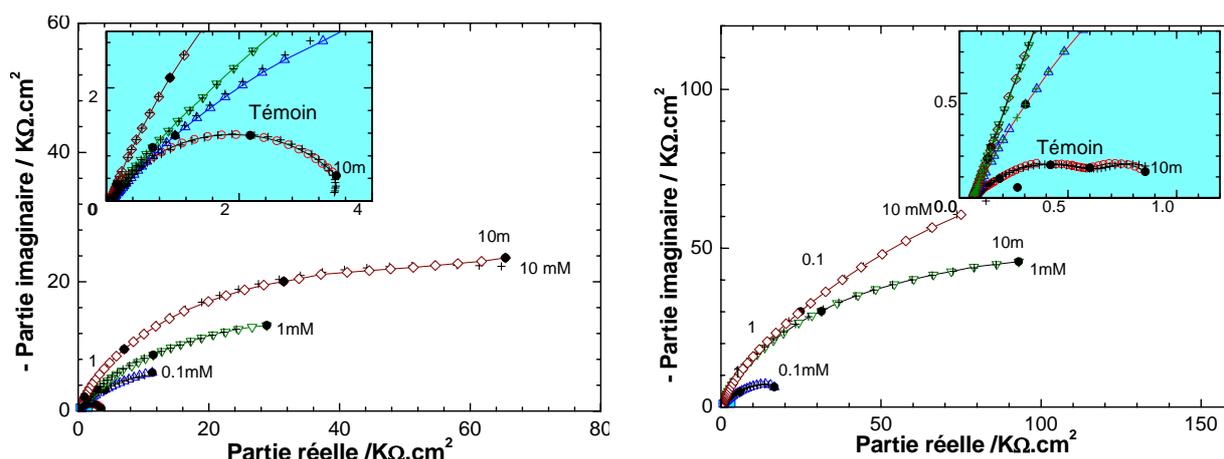


Figure V-10 : Diagrammes d'impédance du bronze patiné au potentiel de corrosion dans $0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0.2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 3, à différentes concentrations en BiTA:

(a) après une heure, (b) après 24 heures d'immersion.

La figure V-10 représente les diagrammes d'impédance électrochimique tracés après une heure et 24 heures d'immersion en présence de différentes concentrations en BiTA.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif dans tout le domaine de fréquences examinées. En absence d'inhibiteur et après une heure d'immersion, une seule boucle est clairement visible, alors qu'après 24 heures d'immersion, deux boucles sont observées. En présence d'inhibiteur, la résistance de polarisation R_p , limite à la fréquence nulle de l'impédance augmente de façon très importante. Après une heure d'immersion, elle passe de $4 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ à $20 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour 0.1 mM en BiTA, et à 40 et $100 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour 1 et 10 mM

respectivement. Après 24 heures d'immersion, cette augmentation de R_p est encore plus marquée. Pour le calcul de spectre expérimental par un circuit électrique équivalent, il est apparu que les trois constantes de temps, circuit 3RC est nécessaire sauf en absence d'inhibiteur, où deux constantes de temps sont suffisantes. Le circuit électrique équivalent (Figure II-10) et l'origine de différents éléments sont donnés dans le paragraphe III 2.1.4.

Les résultats du calcul de l'ajustement de paramètres sont représentés sur la figure V-11. La courbe a, à la concentration en BiTA de 0.1 mM, montre que R_f est de quelques $k\Omega \cdot cm^2$ pendant deux heures d'immersion, cette résistance diminue continuellement. Après 24 heures d'immersion, elle n'est que de $1 \Omega \cdot cm^2$. Pour la concentration en BiTA de 1 ou 10 mM, R_f tend vers une valeur stationnaire après une journée d'immersion, et vaut $100 \Omega \cdot cm^2$. C_f (courbe b) change de façon similaire. Pour la concentration de 1mM, cette capacité diminue et se stabilise autour de $2 \mu F cm^2$. Pour 10 mM, sa valeur stationnaire est de $10 \mu F \cdot cm^2$. Cette variation de capacité indique un épaissement de film de surface alors que sa perméabilité ionique augmente en même temps.

R_t (courbe c) diminue comme R_f pour la concentration en BiTA de 0,1 mM. Pour la concentration en BiTA de 1 mM, elle augmente dès l'immersion de l'électrode pour passer de $10 k\Omega \cdot cm^2$ à $100 k\Omega \cdot cm^2$. Quant à C_d cette capacité augmente continuellement en absence de l'inhibiteur en parallèle à la diminution de R_t . La présence du BiTA renforce donc la stabilité de la patine dès l'addition de 0.1 mM. Mais son effet diminue pour cette dernière concentration alors que la stabilité continue d'augmenter si la concentration en BiTA est suffisante. Compte tenu de la variation de couple $R_f - C_f$, l'adsorption de l'inhibiteur sur le substrat du bronze fait diminuer la capacité interfaciale et en même temps renforce stabilité du bronze. La diminution de la vitesse de corrosion se répercute également sur la valeur de R_F (courbes e) qui augmente, alors que l'accumulation de la patine plus réactive formée en milieu acide se manifeste par l'accroissement de la valeur de C_F (courbes f).

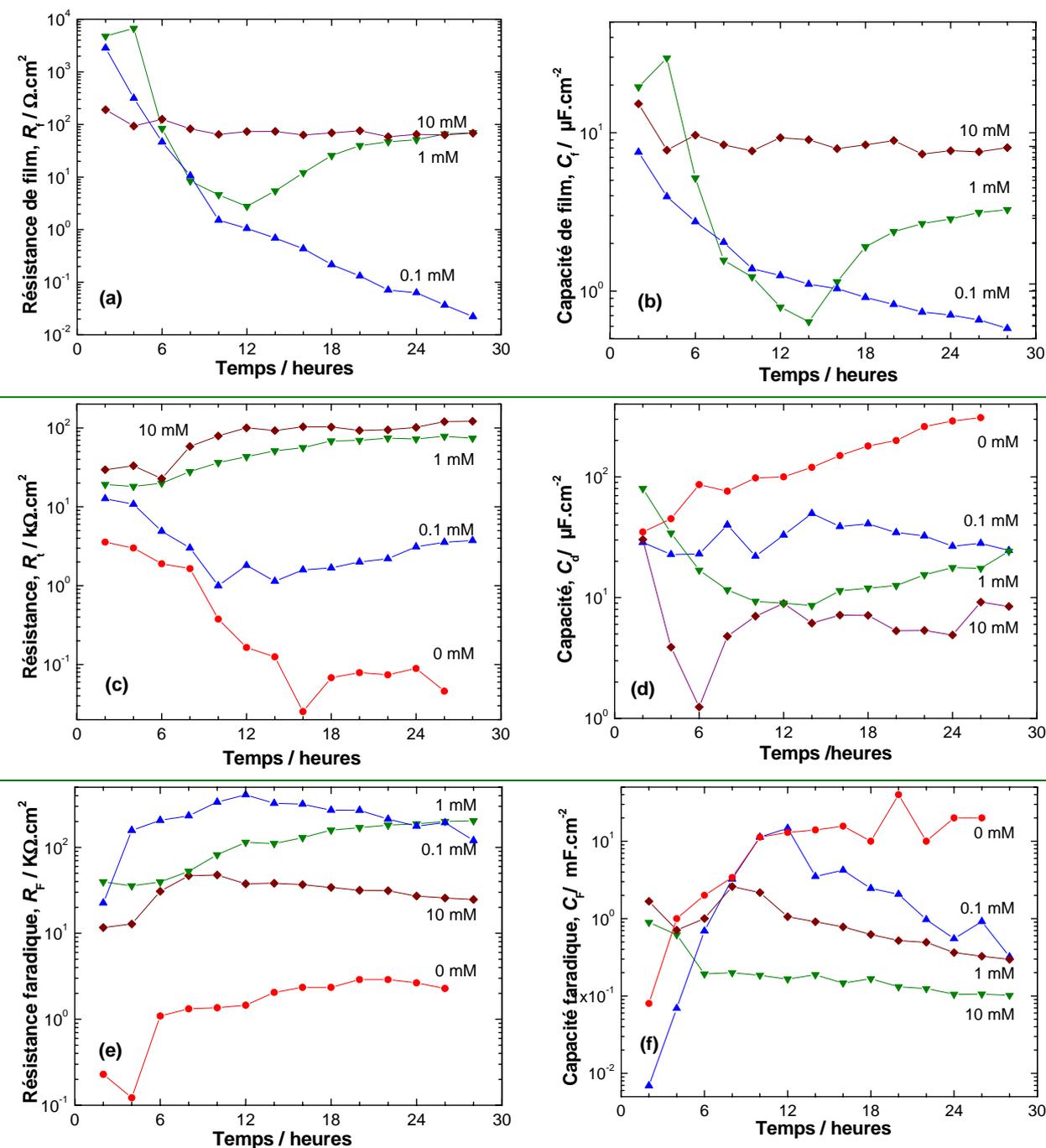


Figure V-11 : Variation en fonction du temps et de la concentration en BiTA des paramètres déterminés par l'ajustement avec le circuit 3RC.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculées à partir de la relation (56) sont représentées dans le tableau V-3.

[BiTA] mM	R_t k Ω .cm ² (1h)	R_t k Ω .cm ² (24h)	$E\%$ 1h	$E\%$ 24h
0	3	0.04		
0.1	10	3.2	70	99.2
1	19	74	84	99.9
10	30	93	90	99.9+

Tableau V-3 : Efficacité inhibitrice du BiTA en fonction de la concentration pour deux différentes périodes d'immersion (99.9+ indique l'efficacité supérieure à 99.9%).

Ce tableau montre clairement un très bon effet inhibiteur du BiTA et surtout l'augmentation de l'efficacité avec le temps. Après 24 heures d'immersion, l'efficacité inhibitrice dépasse 99 % dès l'addition de 0.1 mM du BiTA dans la solution de l'essai de corrosion.

V 3.1.2 Effet inhibiteur du benzotriazole (BTA)

Dans cette partie nous avons étudié l'effet inhibiteur du BTA sur le système bronze - patine. Dans le milieu de l'essai de corrosion. La figure V-12 représente la variation en fonction du temps E_{oc} pour différentes concentrations.

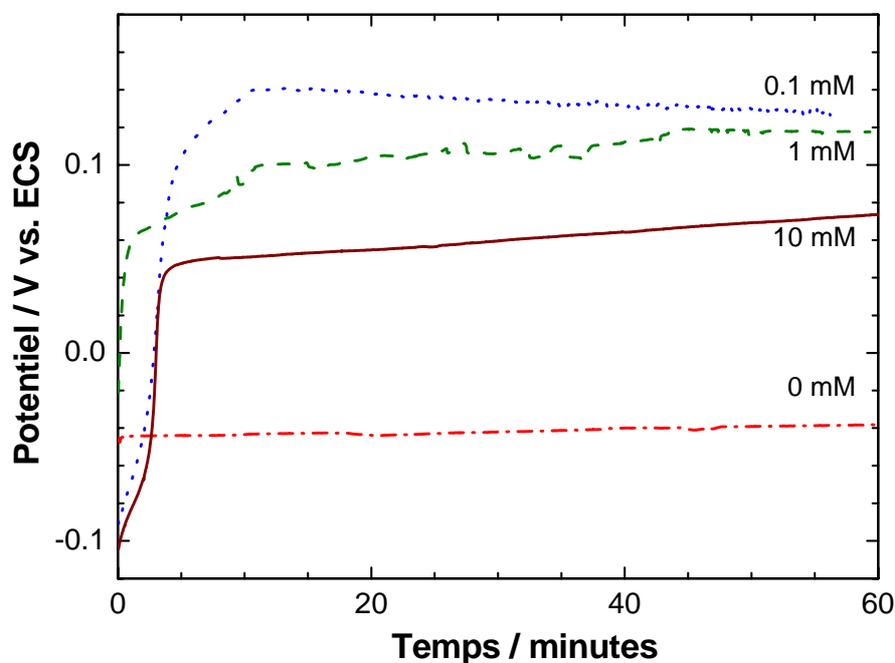


Figure V-12: Evolution du potentiel de corrosion du système bronze - patine dans $0.2g.L^{-1} NaHCO_3 + 0.2g.L^{-1} Na_2SO_4$, pH 3, en absence et en présence du BTA.

Nous remarquons qu'en présence du BTA le potentiel se déplace vers les valeurs plus positives avec le temps indiquant un probable ralentissement du processus anodique. La valeur du potentiel est d'autant plus positive que la concentration en BTA est grande, sauf la concentration la plus élevée testée.

La figure V-13 représente les diagrammes d'impédance enregistrés à différentes concentrations en BTA, et après deux différentes durées d'immersion. Ces diagrammes révèlent un comportement capacitif de l'interface dans le domaine de fréquence examiné. R_p augmente avec le temps et avec la concentration en BTA. Elle passe de quelques centaines de $K\Omega \cdot cm^2$ à des $M\Omega \cdot cm^2$, ce qui témoigne le fort effet protecteur de cette molécule.

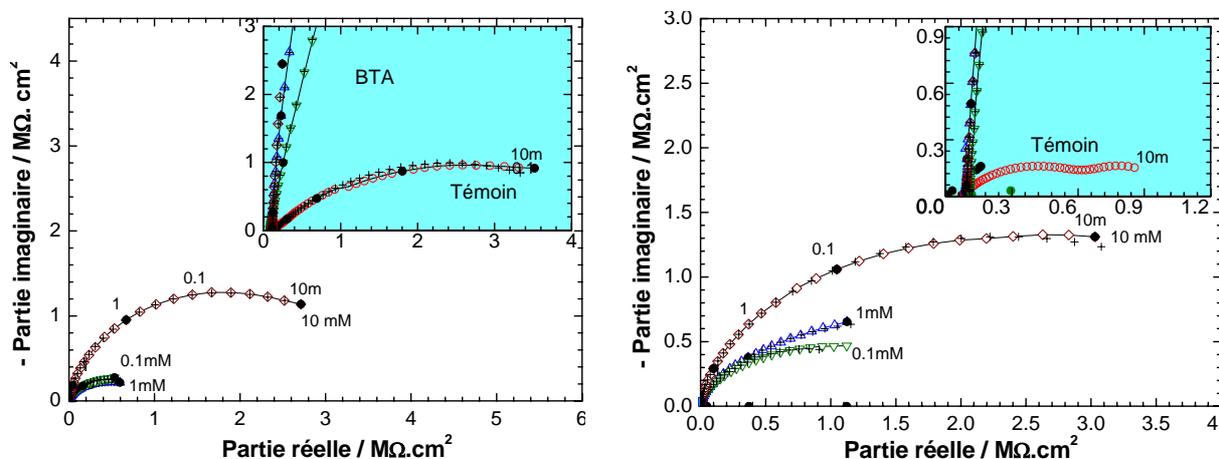


Figure V-13: corrosion du système bronze patine dans $0.2 gL^{-1} NaHCO_3 + Na_2SO_4$, pH 3, à différentes concentrations en BTA: (a) après une heure, (b) après 24 heures.

En présence de cet inhibiteur, les spectres d'impédance peuvent être représentés par le circuit 3RC comme dans le cas de l'inhibition par BiTA. La valeur de R_f augmente avec la concentration, cependant ces valeurs reste relativement peut variable en fonction du temps. Cette variation indique que l'effet protecteur du BTA s'améliore avec le temps et la concentration.

L'efficacité inhibitrice E calculée à partir de R_p en fonction de la concentration est présentée dans le tableau V-4. Nous avons préféré R_p comme paramètre plus significatif pour évaluer la corrosion plutôt que R_t en raison de la présence processus rédox impliquant les produits de corrosion ($R_F - C_F$) à l'interface. Ce tableau confirme un excellent effet inhibiteur du BTA même à des concentrations très faibles et son accroissement avec le temps. En effet, dès la première heure, et à la concentration de 0.1 mM, E atteint plus de 83 %.

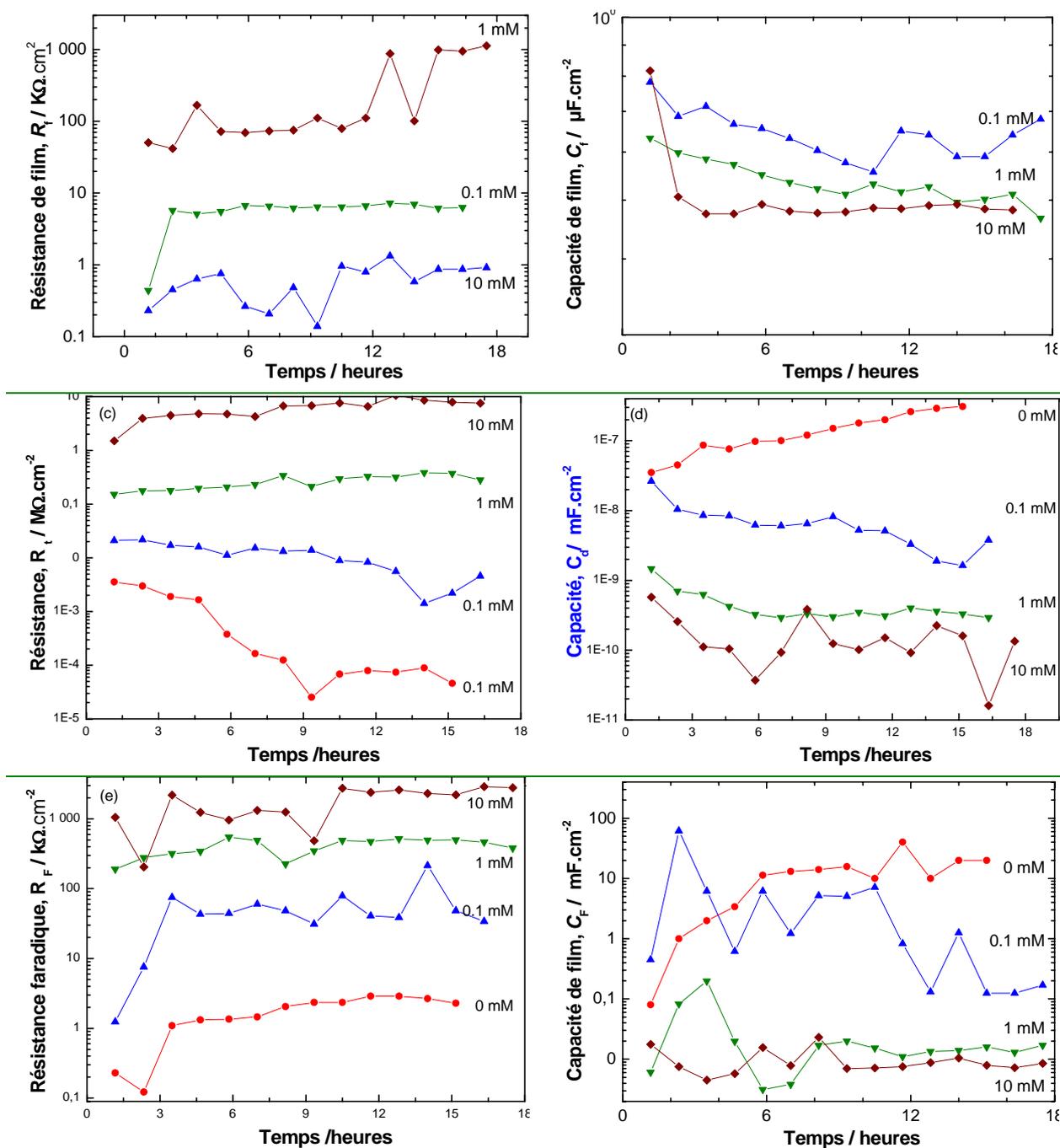


Figure V-14 : Variation en fonction du temps et de la concentration en BTA des paramètres déterminés par l'ajustement avec le circuit 3RC.

[BTA] mM	R_p (1h) $k\Omega.cm^2$	R_p (15h) $k\Omega.cm^2$	E% (1h)	E% (15h)
0	3,4	0.1	-	-
0.1	21	8.7	83.7	91.9+
1	151	343	97.7	99.7+
10	1436	7836	99.7	99.9+

Tableau V-4: Efficacité inhibitrice du BTA en fonction de la concentration pour deux différentes périodes d'immersion.

V 3.1.3 Effet inhibiteur de l'aminotriazole (ATA)

La figure V-15 représente la variation de E_{oc} du système patine bronze avec le temps en présence de différentes concentrations en 3-amino 1,2,4-triazole. Pour toutes les concentrations examinées nous observons que E_{oc} devient plus positif par rapport au témoin sauf pour la concentration 0.1 mM.

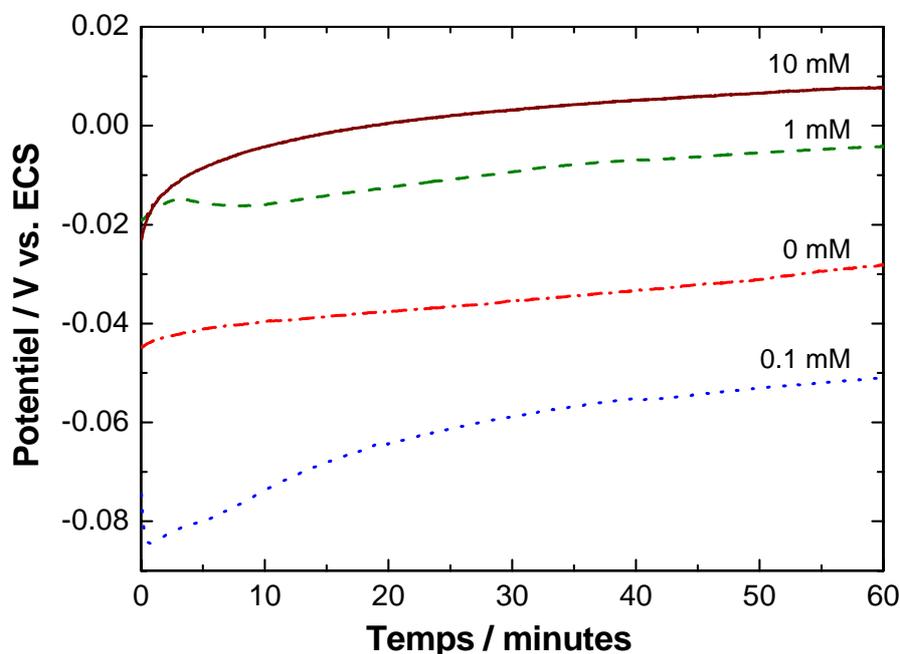


Figure V-15: Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion du système patine bronze dans $0.2g.L^{-1} NaHCO_3 + 0.2g.L^{-1} Na_2SO_4$, pH 3, en absence et en présence de l'aminotriazole.

La figure V-16 représente les résultats d'impédance de système bronze patine dans la solution synthétique de pluie acide à pH 3 à différentes concentrations en ATA.

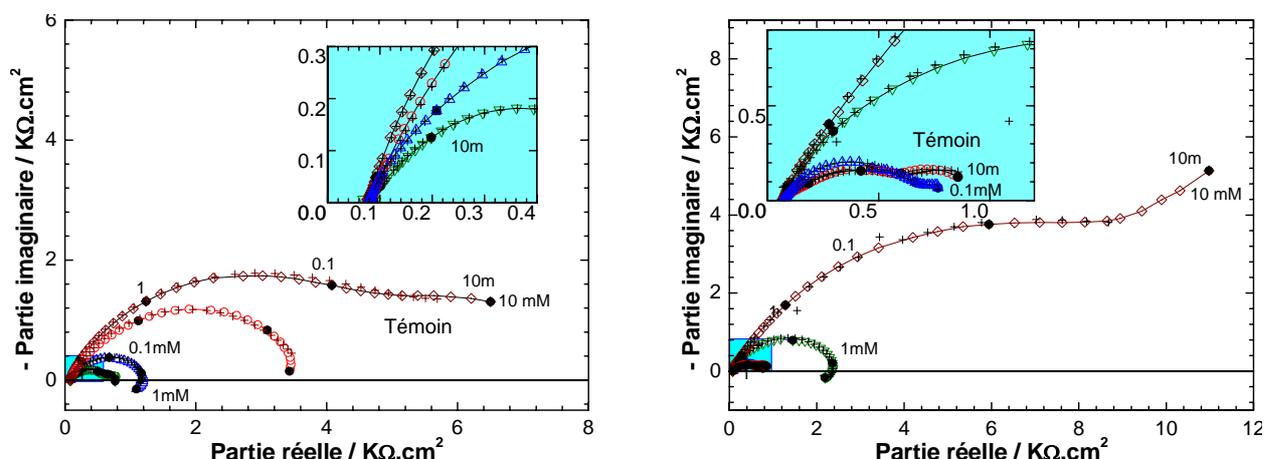


Figure V-16: Corrosion du système bronze patine dans $0.2\text{gL}^{-1}\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH 3, à différentes concentrations en ATA: après une heure, (a) après 24 heures.

Les diagrammes d'impédance révèlent plusieurs boucles reliées aux différents phénomènes électrochimiques. En particulier, un comportement inductif apparaît en basses fréquences pour certains diagrammes. Après une heure d'immersion, nous n'observons pas d'effet inhibiteur pour les concentrations 0.1 et 1 mM car R_p est plus petit que celui de la solution témoin. A la concentration 10 mM, un certain effet protecteur apparaît mais il reste relativement faible. En revanche, après 24 heures d'immersion nous observons une nette amélioration du pouvoir protecteur de l'ATA pour 1 et 10 mM. A partir de ces résultats, nous avons calculé différents éléments constituant avec le circuit 3RC lorsque l'impédance est capacitive dans tout le domaine de fréquences examinés. Nous avons adopté un autre circuit avec un couplage en série d'une inductance L_F et de la résistance R_F relié en parallèle avec la capacité de double couche C_d quand la boucle inductive est visible sur le diagramme de Nyquist. La figure V-17 illustre ce circuit 2RC-RL.

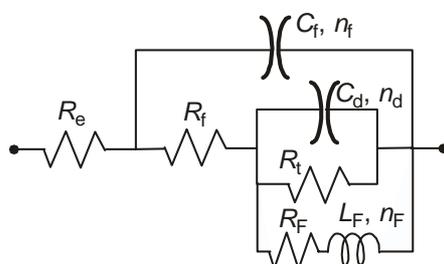


Figure V-17 : Circuit équivalent avec un couple L-R ; 2RC-RL)

La présence du couple $R_f - C_f$ sera probablement due à la formation de complexe Cu(I)-ATA. La boucle inductive observée en basses fréquences pour la concentration de 1mM est

attribuée à l'adsorption-désorption de l'inhibiteur à la surface de l'électrode. Alors qu'à 10 mM en ATA la boucle inductive disparaît ce qui suppose qu'à cette concentration le processus de désorption devient négligeable et prédomine le processus d'adsorption.

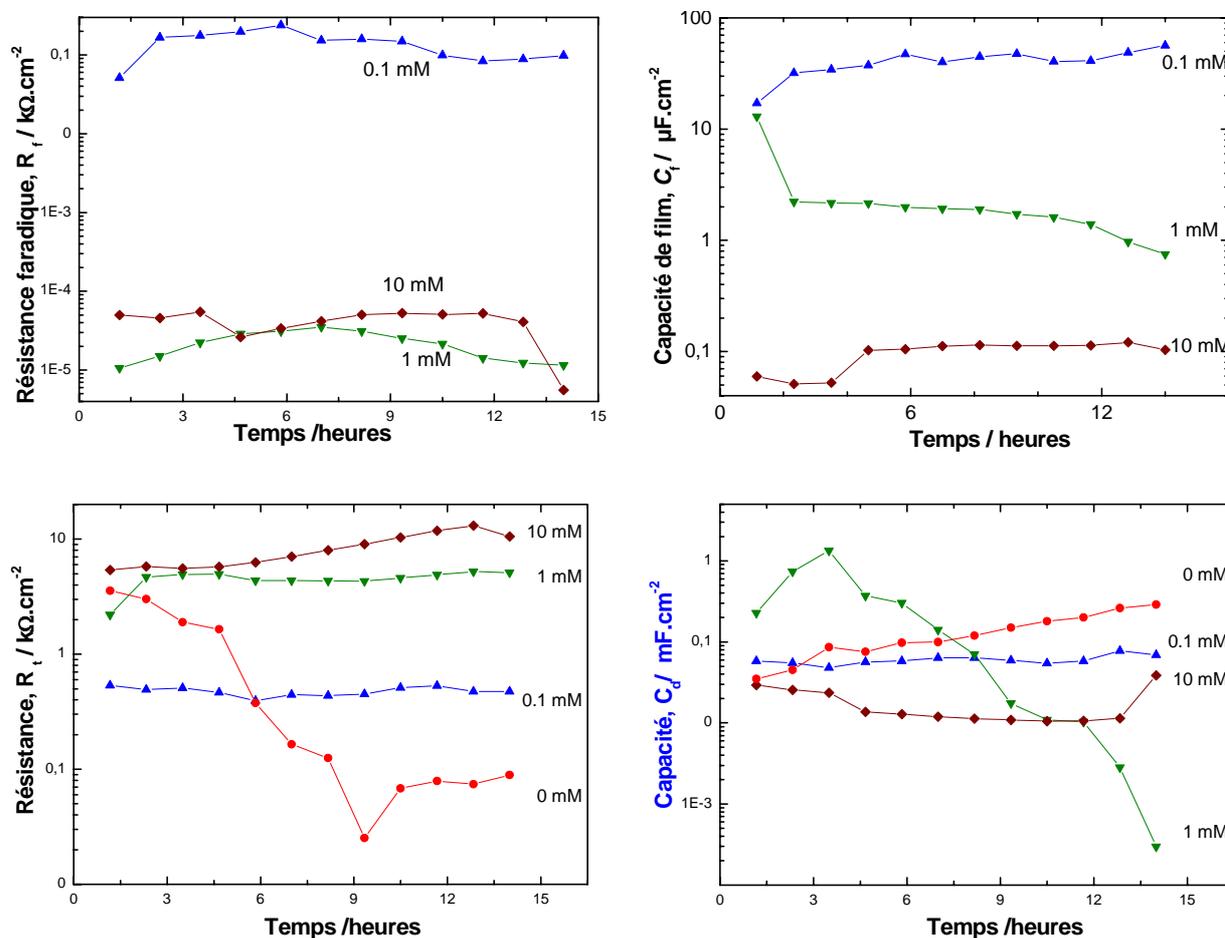


Figure V-18 : Variation en fonction du temps et de la concentration en ATA des paramètres déterminés par l'ajustement avec le circuit de la figure V- 17.

Le tableau V-5 résume l'effet inhibiteur de l'ATA pour deux différentes périodes d'immersion du système bronze – patine dans la solution synthétique de pluie acide dans le milieu urbain.

D'après les valeurs figurant sur le tableau V-5 nous constatons que l'ATA est pratiquement non efficace pour les concentrations de 0.1 et 0.1 après une heure d'immersion, alors que l'efficacité n'atteint que 61,7% pour 10 mM. En revanche après 15 d'immersion un effet inhibiteur commence à apparaître ainsi l'efficacité est de 78,7 % pour 0.1 mM et 99 % pour 10 mM. Ces résultats montrent que l'ATA n'a pas un effet immédiat pour les faibles concentrations (0.1, 1mM), cependant et des durées d'immersion plus longues (15heures) le pouvoir protecteur du ATA est remarquable même pour de faibles concentrations

[ATA] mM	$R_t(1h)$ $k\Omega.cm^2$	$R_t(15h)$ $k\Omega.cm^2$	E% (1h)	E% (15h)
0	3.4	0.1		
0.1	0.5	0.47	-	78.7
1	2.2	5.11	-	98
10	5.5	10.34	61.7	99

Tableau V-5 : résumé de la variation d'efficacité en fonction de temps et de la concentration en inhibiteur.

V 3.1.4 Spectroscopie Raman.

La figure V-17 représente les spectres Raman de la patine traité avec les trois inhibiteurs déjà cités au début du paragraphe.

En présence du BTA (figure a) le spectre Raman représente plusieurs bandes identique à ceux observé pour l'inhibiteur seul (figure b), à 473, 985, 1082, 1301, 1407, 1507, 1566 cm^{-1} . Cependant nous observons que les même bandes sont présentes sur le spectre du complexe synthétique Cu(II)-BTA. Ceci confirme le BTA agit par formation unique du complexe Cu(II)-BTA. Ce résultat en accord avec les résultats trouvés en bibliographie [51-68].

En présence du BiTA (figure c) le spectre Raman de la patine représente des bandes à 473, 985, et 1301 cm^{-1} qui sont identiques au bandes apparaissant sur le spectre du complexe BiTA-Cu(II) bien que le spectre de la patine présente d'autre bandes non identifiable néanmoins nous avons pu identifié ceux du complexe Cu(II) –BiTA. Cela suggère que le BiTA agit par formation d'un complexe avec le Cu(II). et probablement d'un autre complexe avec le ions Cu(I) hypothèse qui reste a vérifier.

En ce qui conserne les résultats de la patine traitée par ATA, les spectres Raman pressentent plusieurs bandes caractérisant cette molécule. Ce qui témoigne la présence d'inhibiteur sur la patine, cependant nous n'avons pu identifier le complexe Cu(I)-ATA, en revanche le spectre de la patine représente des bandes presque identique à ceux du complexe Cu(II)-ATA. en effet plusieurs régence bibliographique montre qu'il existe au moins cinq complexe différent entre le cuivre et la molécule ATA205.206]

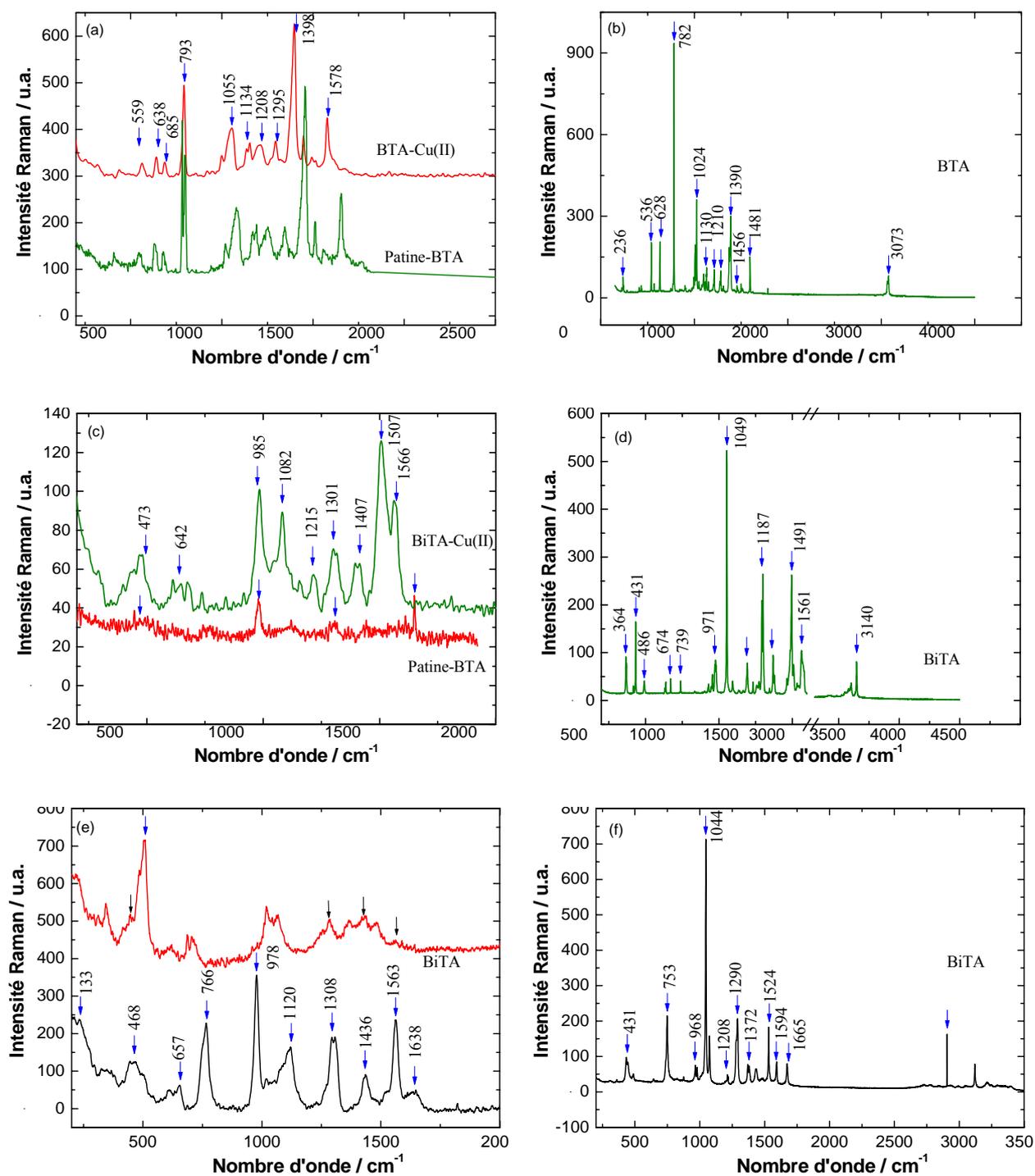


Figure V-17 : Spectres Raman des surfaces traités avec les différents inhibiteurs, (a,b) BiT ; (c,d) BTA ; (e,f) ATA.

V 3.2 Effet inhibiteur aux pièces de monnaies archéologique découvertes au Maroc

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet inhibiteur des trois molécules utilisées précédemment sur trois pièces de monnaies datables du Bas Empire Romain présentées au début de ce chapitre. Seule la spectroscopie d'impédance électrochimique, sur les pièces telles que nous les avons reçues, est utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur des inhibiteurs. Il ne nous a pas été autorisé le prélèvement de la patine sur ces pièces.

La solution de l'essai de corrosion est celle utilisée pour l'étude du système bronze B66 – patine artificielle, c'est-à-dire $0.2\text{g.L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 0.2\text{g.L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ ajusté pH 3 par H_2SO_4 dilué. Le temps de séjour relativement court dans le milieu contenant d'inhibiteur a guidé ce choix arbitraire. Bien entendu comme il n'y a pas d'échantillons identiques, un seul inhibiteur est appliqué sur chacune de ces pièces. Les pièces de monnaie sont immergées pour chaque solution contenant l'inhibiteur. Entre les deux mesures d'impédance, ces échantillons sont laissés à l'air libre après rinçage à l'eau permutée.

La figure V-19 représente les spectres d'impédance obtenus à différentes périodes de l'exposition atmosphérique. Nous avons d'abord relevé le spectre témoin (sans inhibiteur) pour chacune des pièces, puis elles sont introduites dans une solution qui contient un des inhibiteurs à la concentration égale à 10 mM. La mesure de l'impédance a débuté après une heure de stabilisation du système.

La figure V-19a représente les diagrammes d'impédance relatifs à la pièce 1 avant et après traitement par BTA. Avant application de l'inhibiteur, deux boucles capacitives mal séparées sont observées. R_p est de quelques dizaines de $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. On constate un changement significatif. En effet, dès la première heure d'immersion, une boucle capacitive supplémentaire apparaît dans le domaine de hautes fréquences. Cette boucle est interprétée par la formation du film peu conducteur sur le bronze.

R_p observé après 15 heures d'exposition augmente clairement, mais l'augmentation de R_t est relativement peu importante. L'efficacité inhibitrice calculée est de 61 %. Cependant, la mesure réalisée après 15 jours d'immersion montre une hausse de R_t , le pouvoir inhibiteur atteint une valeur de 76 %. Ce phénomène à long terme peut être expliqué par une amélioration de l'effet auto-protecteur de la patine renforcé par le traitement par BTA.

Le tableau V-6 résume les différents éléments constituant le circuit 3RC obtenus par l'ajustement de paramètres.

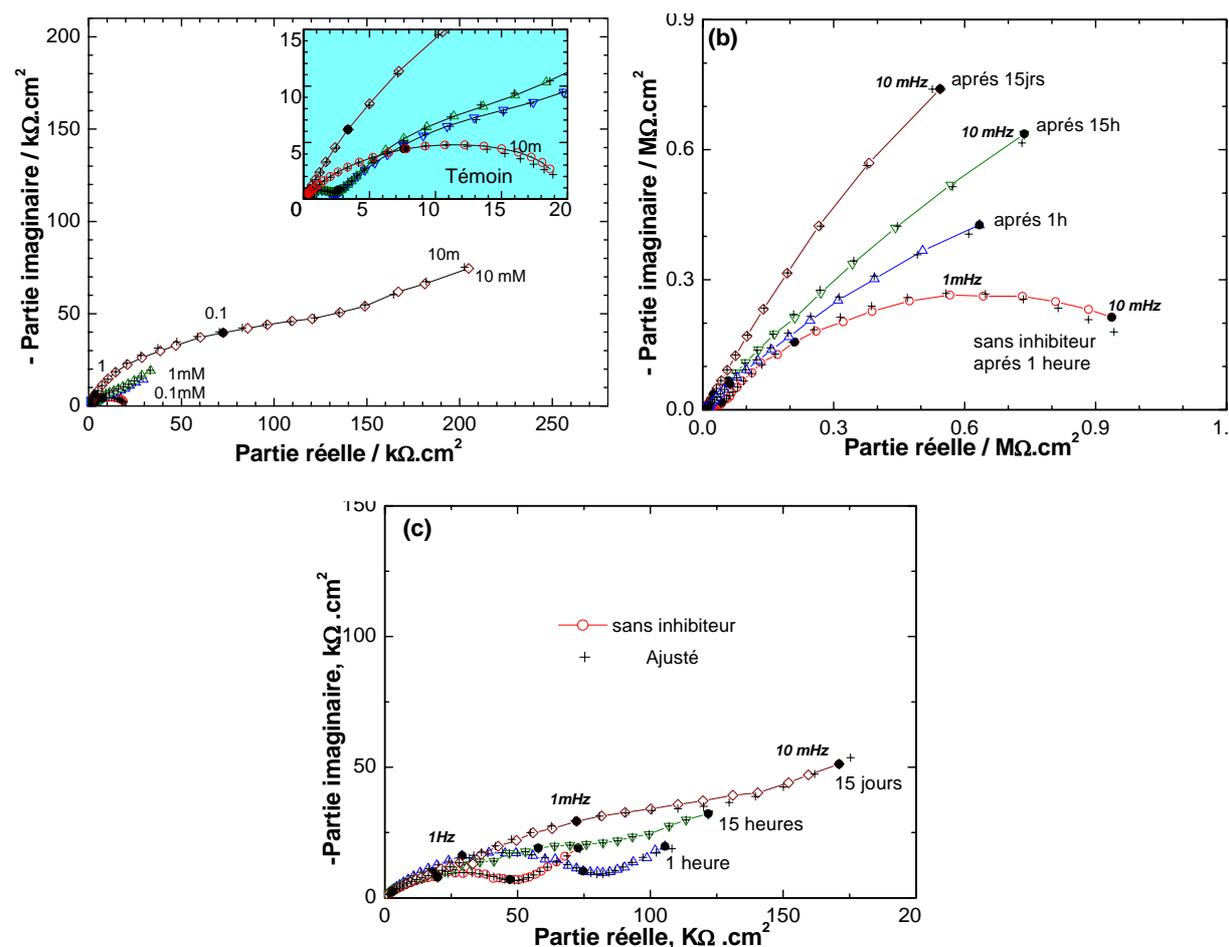


Figure V-18 : Effet inhibiteur après différentes durées d'exposition à l'atmosphère.

(a) monnaie 1 avec 10 mM BTA, (b) monnaie 2 avec 10 mM BiTA,

(c) monnaie 5 avec 10 mMATA.

La figure V-19b représente les spectres d'impédance collectés sur la pièce 2 avant et après traitement. Le module de l'impédance à la fréquence plus basse ; 10 mHz, est d'environ 1 MΩ. Cette grande résistance à la corrosion est observée même en absence de l'inhibiteur. La mesure effectuée après une heure du traitement montre une légère hausse du module d'impédance par rapport au témoin. Cette augmentation s'accroît avec le temps de l'exposition atmosphérique. L'efficacité inhibitrice calculée après 15 jours est de 60 % (tableau V-7), une valeur nettement inférieure à celle obtenue avec le BTA, mais les valeurs de R_t deviennent similaires après deux semaines d'immersion.

Pour la monnaie 5 avec l'application de l'ATA, nous observons une légère hausse du module d'impédance avec le temps. L'efficacité inhibitrice calculée reste au-dessous des valeurs généralement admises pour le considérer comme inhibiteur efficace.

		R_f $k\Omega.cm^2$	C_f $nF.cm^2$	R_t $k\Omega.cm^2$	C_d $\mu F.cm^2$	R_F $M\Omega.cm^2$	C_F $mF.cm^2$	E%
Monnaie	témoin			30.5	1.8	18.2	150	
(1)	1 h	94	0.6	53.5	4.5	359	0.16	43
10mM	15 h	27	0.3	76.5	2.2	186	0.78	61
[BTA]	15 jrs	29	0.2	132.1	1.8	315	0.53	76
Monnaie	témoin	--	--	40.5	0.67	11	0.9	--
(2)	1 h	72	7.6	52.2	3.6	7.7	45	
10mM	15 h	12.7	5.5	102.9	1	2.1	16	60
[BiTA]	15 jrs	10.3	5.4	136.9	1.2	4.5	21	70
Monnaie	témoin	--	--	34	32	167	40	
(5)	1 h	14	4.7	36	15	53.9	36	
10mM	15 h	38	15	46.3	84	71.3	45	
[ATA]	15 jrs	52	22	32.8	22	53.8	38	

Tableau V-6 : Variation des paramètres issus d'ajustement par le circuit 3RC en fonction de la durée d'exposition à l'atmosphère de la monnaie 1, 2, et 5 après traitement avec BTA, BiTA, ATA.

V 4 Discussion

Dans ce chapitre nous avons analysé le bronze recouvert de patine formée sur la pièce de monnaie. D'abord, nous avons examiné en détail la patine formée sur une des pièces de monnaie archéologiques découvertes au Maroc et datables du Bas Empire Romain. L'analyse du substrat de la pièce par EDS a montré que cette dernière est fabriquée principalement d'un alliage Cu-Pb-Sn. Les teneurs en Pb, et Sn sont respectivement 27 et 11 % en masse ou (8 et 11 % atomique).

L'épaisseur de la couche de patine a été évaluée à 100 μm . Cependant sous cette couche, sont présentes des crevasses formées par un fort processus de corrosion aux joints de grains. La concentration élevée du Pb dans cette zone est sans doute due à la faible solubilité de cet élément dans la matrice du cuivre. Cette zone riche en Pb favorise alors la formation de

crevasse et peut arriver jusqu'au sein du bronze. L'étain est présent dans le substrat, mais sa teneur supérieure dans la patine peut être expliquée aussi par une dissolution sélective de cuivre, autrement dit par le processus de décuprification.

Par ailleurs, les analyses par EDS de la section transversale de la pièce de monnaie ont permis de déterminer des éléments endogènes (Cu, Pb, Sn, Al et Fe) mais également des éléments exogènes issus soit du milieu corrosif soit du sol (O, Cl, C, Ca et Al). Ces analyses peuvent être utiles pour étudier l'histoire de l'objet façonné archéologique et la formation de patine. Il est également possible de détecter de fausses pièces archéologiques car toute la structure de patine et du substrat de bronze peuvent être difficilement reproduits dans un délai court.

La spectroscopie Raman a identifié la présence des sels de CO_2 , de SnO_2 , de PbO , de phosphates, de carbonates et de sulfates. Les phosphates et les sulfates se situent sur la partie extérieure de la patine, alors que à l'interface patine / substrat, deux types d'oxyde de cuivre ont été identifiés : la cuprite bien cristallisé et une couche passive mal cristallisée ou nanostructurale des oxydes du Cu et du Sn.

Aux joints de grains, zones riches en Pb, nous avons identifié laurionite et mendipite ainsi que l'eriochalcite. Cependant la présence de ces minerais à l'intérieur du bronze suggère une migration des chlorures et probablement du CO_3^{2-} lors de la dissolution anodique des éléments du substrat.

L'utilisation de la microélectrode à cavité nous a permis la caractérisation de la réactivité de la patine isolée du substrat. La voltamétrie cyclique a révélé la présence de trois couples d'oxydo-réduction : $\text{Cu}(0) / \text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I}) / \text{Cu}(\text{II})$, et $\text{Pb}(0) / \text{Pb}(\text{II})$ tandis que SnO_2 est probablement dissous dans l'électrolyte par voie électrochimique. Le potentiel de réduction de SnO_2 se trouve à des potentiels très négatifs et proche du couple $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$.

L'étude de l'effet inhibiteur des trois dérivés de triazole sur la patine synthétique par la spectroscopie d'impédance électrochimique a montré leur pouvoir stabilisant remarquable à la patine. Pour le bitriazole, l'efficacité augmente en fonction du temps et de la concentration. Elle atteint 99% pour la concentration en BiTA à 10 mM après 24 heures d'immersion. Le BiTA agirait par la formation d'un complexe Cu-BiTA qui rend la patine plus stable.

En présence du benzotriazole, nous avons constaté également un fort pouvoir protecteur, et ceci dès la première heure d'immersion. Son efficacité protectrice dépasse 99 % avec une amélioration certaine avec le temps.

En revanche, le 3-amino 1,2,4-triazole ne représente pas de faculté inhibitrice notable par rapport aux deux autres molécules. En effet, après une heure d'immersion son effet est négligeable, car la valeur de R_t obtenue reste pratiquement égale parfois même inférieure à la valeur relative à la solution témoin. Une inhibition peut être observée toutefois après 24 heures d'immersion.

Ces études préalablement nous ont permis de choisir la concentration optimale de chaque inhibiteur pour protéger les pièces de monnaie archéologique. Cependant, comme le traitement des pièces de monnaie par l'immersion en solution contenant chacun des trois inhibiteurs ne dure qu'une heure, nous avons préféré d'utiliser la concentration maximale testée, soit 10 mM. Le spectre d'impédance est relevé avant le traitement par inhibiteur, ensuite la mesure d'impédance a permis de caractériser l'effet rémanent du traitement.

Le traitement des pièces de monnaie par les trois inhibiteurs fait apparaître un effet protecteur plus au moins marqué, selon la pièce et l'inhibiteur appliqué. L'application du BTA sur la monnaie 1 a révélé un pouvoir inhibiteur important dès le début de l'essai et qui s'améliore avec le temps d'exposition atmosphérique. Alors que pour la pièce de monnaie 2 l'application du BiTA a montré une bonne amélioration de l'effet protecteur avec le temps mais pas de la même efficacité que le BTA. Il faut noter également que la pièce de monnaie 2 a manifesté une bonne résistance à la corrosion sans protection par inhibiteur. Enfin, l'application de l'ATA sur la monnaie 5 ne représente un effet protecteur que faiblement, même si une légère amélioration avec le temps de l'exposition a été observée.

VI REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Nomura. O. hattera, *Analytica Chimica Acta*, **30** (1980), 323.
- [2] R. Schumacher, G. Borges, K. K. Kanazawa, *Surf. Sci*, **142**(1985) L621.
- [3] S. Bruckenstein, S. S. Swathirajan, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 851
- [4] H. Cachet, M. Froment, F. Zenia, *J. Electrochim. Acta*, **142**(1996) 442.
- [5] O. Melroy, K. K. Kanazawa, J.G. Gordin, D. A. Buttry, *Langmuir*, **2** (1986) 697.
- [6] C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi, *J. Electrochem. Soc.* **142**(1991) 2658.
- [7] P. J. Curie, *R Acad. Sci., Paris, T. VII*, **294** (1880).
- [8] P. Langevin, *Œuvre Scientifique*, **538** CNRS (1950).
- [9] G. Sauerbery, *Z. phys*, **155** (1955) 206.
- [10] J.O'M. Bockris et A. K. N. Reddy, « *Moderne électrochimistry* », Plenum Press, New York (1970).
- [11] C. Gabrielli ; thèse de doctorat d'état, « régularisation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimiques du fer ». Paris 1973 n° O. 8060.
- [12] M. Keddam ; Thèse de d'état, « contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance Faradique ». Paris 1968 n° A. O. 2192.
- [13] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolinson, P.P. Schmidt, *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems, Inc, Morganton, NC, 1987.
- [14] C. V. Raman, *Indian J. Phys.* **2** (1928) 387.
- [15] D. David, R. Caplain, A Hugot Le Goff, « *Méthode usuelles de carctérisations des surfaces* ».
- [16] Z. Stoynov. *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1493
- [17] U. Betrocci, « *Encyclopidia of electrochimistry of the elements* », Edité par A. J. Bard, M. Dekker, New York, **2** (1974) 383.
- [18] R. Delherz, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **70** (1961) 446.

-
- [19] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques » Edition Gauthiers-Villars (1975).
- [20] M. Pourbaix, « Leçons de corrosion électrochimique », edition CEBELCOR (1975).
- [21] H.H. Strehblow, B. Titze, *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 839.
- [22] U. Collisi, H.H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.*, **210** (1986) 213.
- [23] K. Es-Salah, K. Rahmouni, Z. Ait Chikh, H. Takenouti, A. Srhiri, Acte du "15ème Forum sur les Impédances Electrochimiques", p. 189, Edité par C. Gabrielli., Paris, Décembre (2002)
- [24] S. Jacobs, M. Edward, *Water Res.*, **34** (2000) 2798
- [25] S.R. Sanchez, D.J Schiffrin, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 585
- [26] D.D. Macdonald, B.C. Syrett, S.S. Wing, *Corrosion*, **35** (1979) 367
- [27] D.D. Macdonald, B.C. Syrett ,S.S. Wing, Annual Report of Naval Research. ONR Contract, N°00014-77-0046, NR 36- 116(1979).
- [28] B.C. Syrett , S.S. Wing, D.D. Macdonald, *Corrosion*, **35** (1979) 505
- [29] J.P. Gudas and H.P. Hack, *Corrosion*, **35** (1979)167.
- [30] B.C. Syrett, *Materials Performance*, **20**, N° 5 (1981) 50
- [31] D.J. Schiffrin, S.R. Desanchez, *Corrosion*, **41** (1985)
- [32] C. Kato, H.W. Pickering, J.E. Castle, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 1225
- [33] M.R. Hoffman, *Environ. Sci.Technol.*, **14** (1980) 1061
- [34] J.F. Bates, J.M.Popplewel, *Corrosion*, **31** (1975) 269
- [35] V.F. Panaseko, Candidates Dessertation. Polytekh, Inst, Kiev (1972)
- [36] L.E. Eiselstein, B.C. Syrett, S.S. Wing, R.D. Caligiuri, *Corros. Sci.*, **23** (1983) 223
- [37] S. Asasi, Y. Konishi, T. Yabu, *AIChE. Journal*. **36** (1990) 133
- [38] C. Kato, H.W. Pickering, J.E. Castle, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 1219
- [39] J.N. Alhajji, M.R. Reda, *J. Elecetrochem, Soc.*, **142** (1995) 2944
- [40] M.Vasquez, S.R. Desachez, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 1383

-
- [41] N.K. Allam, "Corrosion inhibition of CuNi alloy in sulfide polluted salt water", M. Sc. thesis, Cairo University, Egypt, 2003.
- [42] L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 4357
- [43] Z. Ait Chik, Thèse de Doctorat National, Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc
- [44] J.N. Alhajji, M.R. Reda, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2944
- [45] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhiri, G. Mankowski, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 4339
- [46] H.E. Ostland, J. Alexander, *J. Geophys. Rev.*, **68** (1963) 3995
- [47] J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin, *J. Raman Spectroscopy*, **30** (1999).
- [48] H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **103** (1999) 357
- [49] B. Minceva-Sukarova, M. Najdouski, I. Grozdanov, C.J. Chunnillall
Journal of Molecular Structure 410-411 (1997) 267-270.
- [50] M. Chmielová, J. Seidlerová, Z. Weiss, *Corros. Sci.*, **45** (2003) 883-889
- [51] M. Chmielová, J. Seidlerová, Z. Weiss, *Corros. Sci.*, **45** (2003) 883-889
- [52] A. Shussler, H.E. Exener, *Corros. Sci.*, **34** (1993) 1803
- [53] I. Dugdall, J.B. Cotton, *Corros. Sci.*, **3** (1963) 69
- [54] L. El Taib Heakal, S. Haruyama, *Corros. Sci.*, **20** (1988) 384
- [55] G.P. Fox, G. Lewis, P.J. Bden, *Corros. Sci.*, **19** (1979) 457
- [56] D. Tromans, R.U. Hong-Sun, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1991) 3235
- [57] R. Walker, *Corrosion*, **31** (1975)97
- [58] R. Walker, *Corrosion*, **31** (1975)97
- [59] M.M. Musiani, G. Mengoli, *J. Electroanal. Chem.*, **266** (1989)397
- [60] C. Fiaud, Proc. the 8th European Symp. on Corrosion Inhibitors (8SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Supp.n° **10** (1995) 929
- [61] G.W. Poling, *Corros. Sci.*, **10** (1970)359

-
- [62] D. Altura, K. Nobe, *Corrosion*, **28** (1972) 345
- [63] R.J. Chin, D. Altura, K. Nobe, *Corrosion*, **29** (1973) 185
- [64] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Taisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée. ???
- [65] X.R. Ye, X.Q. Xin, J.J. Zhu, Z.L. Xue, *Appl. Surf. Sci.*, **135** (1998) 307-317
- [66] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle, **39** (1997) 1221-1237
- [67] R. Ravichandran, N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci.*, **239** (2005) 182-192
- [68] C. O'Neal, Jr., R.C. May, *Corrosion*, **15** (1976) 9
- [69] C.O'Neal, Jr.,R.C.May, *Corrosion*, **16** (1977) 12
- [70] C. O'Neal, Jr., R.C. May, *Corrosion*, **16** (1977) 12
- [71] O. Hollander, R.C. May, *Corrosion*, **25** (1985) 39
- [72] Moretti, V.V. Molokanov, G. Quartanone, A. Zingales, *Corrosion*, **54** (1998) 135
- [73] F. Zucchi, G. Bunoro, G. Trabanilli, *Mat. Ital.*, **69** (1977) 493
- [74] H.C. Shih, R.J Tzou, *Corros. Sci.*, **35** (1993) 479
- [75] A. Nagiub, F. Mansfeld, *Corrosion. Science.*, **43** (2001) 2147-2171
- [76] T. Hachemi, G.A. Hogarth, *Electrochim. Acta*, **33** (1985) 1123
- [77] J.O. Nilsson, C. Tornkvist, B. Liedberg, *Appl. Surf. Sci.*, **37** (1989) 306
- [78] B.S. Fang, C.G. Olson, D.W. Lynch, *Surf. Sci.*, **176** (1986) 476
- [79] Weitao Pan, Hua-Quan Miao, **Yong-Jiang** Xu, Elizabeth C. Navarro, James R. Tonra, Erik Corcoran, Armin Lahiji, Paul Kussie, Alexander S. Kiselyov, Wai C. Wong and Hu Liu. sous press, 21 octobre (2005).
- [80] B. Trachli, thèse de doctorat. Université Paris IV, soutenu le 27 octobre 2001.
- [81] C. Laachach, M. Aoual, A. Srhiri, A. Ben Bachir, *J. Chim. Phys.*, **89** (1992) 2011
- [82] A. Calabidine, thèse doctorat national
- [83] Article karima; K. Rahmouni, K. Es-Salah, M. Keddou, A. Srhiri, H. Takenouti
Corrosion du cuivre dans NaCl 3% en présence de sulfure et effet inhibiteur d'un nouveau composé triazole

-
- 16ème Forum sur les Impédances Electrochimiques, pages 347-359, Paris, 15 Décembre 2003
- [84] S. Kertit, F. Chaouket, A. Srhiri, M. Keddou, J. Appl. Electrochem. **24**(1994) 1139
- [85] G. Lewis, Corros. Sci., **22** (1982) 579
- [86] S.K. Bag, S. Bhakraborty, A. Roy, S.R. Chaudhuri, Br. Corros. J., **31**(1996) 444
- [87] F. Chaouket, A. Srhiri, A. Ben Bachir, A. Frignani, Proceedigns 8th European symposium on Corrosion Inhibiteurs (8-SEIC), Ferrara, **1** (1995) 1031
- [88] F.M. Al-Kharafi, F.H. Al-Hajjar, A.Katib, Corros, Sci., **26** (1986) 257
- [89] H. Otmicic, E. Stupnisek-Lisac, Electrochim. Acta, **48** (2003) 985-991
- [90] Helena Otmicic, Ema Stupnisek-Lisac Electrochimica Acta, **48**(2003) 985-991
- [91] K.Nakamoto Infrarouge and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition (1997)
- [92] E.A. Ashour, S.M. Sayed, B.G. Ateya, J. Appl. Electrochem., ???
- [93] A.R. Katritzky, S. Rachwal, B. Rachwal, J. Chem. Soc., Perkin. Trans. **1** (1987) 759
- [94] G. Petkova, E. Sokolova, P. Ivanov, Br. Corros. J., **31**(1996)55
- [95] H.S. Hegazy, E.A. Ashour, B.G. Ateya, J. Appl. Electrochem. Soc. **31** (2001) 1261
- [96] J. Hevruel, C. R. Acad. Sci., Paris, **43** (1856) 733-737 et 989-990
- [97] M. Berthelot, C. R. Acad. Sci., Paris, **118** (1894) 768-770
- [98] S.Z. Lewis, S.M. Alexander, AATA Supplement, **6** (1967) 201-283.
- [99] S.Z. Lewis, S.M. Alexander, AATA Supplement, **7** (1968) 279-370
- [100] D.T. Hawkins, Corros. Sci., **27** (1987) 771-782
- [101] R.T. Tylecote, J. Archaeological Sci., **6** (1979) 345-368
- [102] M. Sawada, "*Composition and corrosion of ancient bronze*". Nara Cultural Proprieties Research Institute (in Japanese), (1983) 1221-1232.
- [103] A.D. Scott, Studies in Cons., **30** (1985) 49-57.
- [104] L. Robbiola, L. Queixalos, I. Hetel, L.P. Pernot, C. Volovsky, Stud. Conserv., **33** (1988) 205-214.

-
- [105] E. Mattsson, A.G.Nord K.Tronner, M.Fjaestad, A.Laglerlöf, Ullén, Deterioration of archaeological material in soil-results on bronze artefacts, *Konserveringstekniska studier*, Rik 10 Stockholm, (1996) 16-80
- [106] L.Robbiola, L. Hurtel, “*The passive layer of buried archaeological bronze. The exempel of low Roman half-length portionalraits*”, in *Metal 95, international conference on metal conservation*, eds. I. Macleod, S.Pennec and L.Robbiola. Jemes and Jemes (Science Publishers) Ltd, London, (1997) 109-117
- [107] Alunno-Rossetti, V.and Marabelli, M.Studies in Cons., **21** (1976) 161- 170
- [108] Payer, J.H.Bronze Corrosion : “*rates ans chimical processes, in Dialogue/ 89-The conservation of bronze sculpture inthe aoutdoor environment*”, NACE, (1992) 103-121
- [109] L.Robbiola, C.Fiaud, S.Pennec, “*New model of outdoor bronzes corrosion and its implication for conservation*”, in Proc. 10 th ICOM Meeting, **2** (1993) 796-802.
- [110] E. Mello, P.Parrini, E.Formigli, *Bolettino d’Arte*, Special Series **3** (1982) 147-156
- [111] R.J.Taylor, I.D.MacLeod. Corrosion NACE **41** (1985) 100-104.
- [112] F.Schweizer, “*Bronze objects from lake sites: from patina to biography, in Ancient and Historic Metals*”, eds. D.A Scott, J.Podany and B.B Considine. The Getty Conservation institute, (1994) 33-50.
- [113] R.J.Gettens.*J.Chem.Educ.*, (1951) 67-71.
- [114] T. Chase, Chinese bronzes : “*casting, finishing, patination and corrosion; in Ancient and Historic Metals*”; eds. D.A Scott, J.Podany and B.B Considine. Tne Getty Conservation institute, (1994) 85-117.
- [115] H. Jedrzejewska, *Studies in Cons.*, **9** (1964) 23-31.
- [116] R.M. Organ, “*The current status of tne traetment of corroded metal artifacts, in Corrosion and metal artefacts-A dialogue between conservators and corrosion scientists*”, eds. B.F.Brown, H.C.Burnett, T.W.Chase, M.Goodway, J. Kruger and M.Pourbaix. US National Bureau of Stansards Special Publication, Washinnton **479** (1977) 107-142.
- [117] N.H.Tennent, K.M.Br bonze disease: “*Synthesis Antonio and of botallackite characterisation*”. ICOM Committes for Conservation **3** (1981) 11.

-
- [118] I.D.Macleod, *Studies in Cons.*, **32** (1987) 25-40.
- [119] T.Stambolov, “*éthe corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art. A preliminary survey*”. Central Research Laboratory of objects of art and Science, Amsterdam (1968).
- [120] T.S. Weisser. “*The de-alloying of copper alloys, in Conservation in the archaeology and the applied Arts*”. International Institute of Conservation, Stockholm, (1975) 207-214.
- [121] H. Otto, *Naturwissenschaften*, **48** (1961) 661-664.
- [122] R.J. Gettens, “*Mineral alteration products on ancient metal objects—A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion product on ancient metal objects*”, in *Recent Advances in Conservation*, édité par G. Thomson. Butterworths, London, (1961) 89-92.
- [123] R.J. Gettens, “*Patina noble and vile, in art and technology: a symposium on classical bronzes*”, eds.S Doehringer,D.G. Mitten and A. Stinberg. MIT Press,Cambridge,MA (1970) 57-72.
- [124] N.A. Nielsen,“ *Corrosion product characterization*”, in *Corrosion and metal artefacts*. National Bureau of Standards Special Publication **479** (1977) 17-37.
- [125] T.E. Graeld Special issue : Copper Patina Formation, *Corros. Sci.*, (1987) 27.
- [126] L. Soto, J.B. Franey, T.E. Graedel, G.W.Kammlott, *Corros. Sci.*, **23** (1983) 241-250.
- [127] R.F. Telecote, *J. Hist.Metal. Soc.*, **19** (1985) 169-176.
- [128] N.D. Meeks, *Archaeometry*, **28** (1986) 133-162.
- [129] N.D. Meeks, dans “*Proc. 26 th. Int. Archaeometry Symposium*”, University of Toronto, Canada, (1988) 124-127.
- [130] W.A. Oddy, and N.D. Meeks, “*Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes*”, in *Science and Technology in the Service of Conservation*, eds. N.S.Brommelle and G.Thomson. Washington Congress, (1982) 119-124.
- [131] J. Tate, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **14** (1986) 20-23.
- [132] G.A. Rozenberg, «*Antique en fer et bronze leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation* » Copenhagen, (1917).

-
- [133] M. Serghini-Idrissi, M.C. Bernard, F.Z. Harrif, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani, "*Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin*", **50** (2005) 4699-4709.
- [134] R.J. Gettens, C. Frondel, "*Chalconatronite : an alteration product on some ancient Egyptian bronzes*", *Studies in Cons.* **2** (1955) 66-77.
- [135] K.Rahmouni, S.Joiret, L.Rolliola, A.Srhiri, H.Takenouti, V.Vivier
"*Corrosion and protection of high leaded tin bronze covered with patina in NaHCO₃+Na₂SO₄ solution simulating acid rain in urban environment*". *Bulgarian Chemical Communication*, **37** (2005) 26-34.
- [138] L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud, *Corros.Sci.*, **40** (1998) 2083-2111.
- [139] C.Deslouis, B.Trobolet, G.Mongoli, M.M.Musiani, *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 374.
- [140] H.Y.Chan, C.G.Takoudis, M.J.Weaver, "*Oxide film formation and oxygen adsorption on copper in aqueous media as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy*", *J. Phys. Chem. B*, **103**, N° 2, (1999) 357-365.
- [141] L.Abello, B.Bochu, A.Gaskov, S.Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva, "*Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-ray and Raman spectroscopy*", *J. Solid State Chem.*, **135** (1998) 78-85.
- [142] W. Martens, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, P.A. Williams, "*Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates - implications for copper corrosion and bronze disease*", *J. Raman Spectroscopy*, **34**, N° 2, (2003) 145-151.
- [142] W. Martens, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, P.A. Williams, "Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates - implications for copper corrosion and bronze disease", *J. Raman Spectroscopy*, **34**, N° 2, (2003) 145-151
- [143] R.L. Frost, W.N. Martens, L. Rintoul, E. Mahmutagic, J.T. Kloprogge, "Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K", *J. Raman Spectroscopy*, **33**, N° 4, (2002), 252-259

-
- [144] N. A. Smith, N. Sekido, J. H. Perepezko, A. B. Ellis and W. C. Crone” Synthesis of dual phase bronze alloys from elemental nanoparticle constituents” *Scripta Materialia*, **51** (2004) 423-426.
- [145] E.Ventimilia, “*Synthese charactrisation and protection of bronze patina in urbain atmosphere*” Università de Palermo departemento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali Mars (2005).
- [146] M. Keddam, Ch .Ratokomavo, H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, **14** (1984) 437-448.
- [147] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolinson, P.P. Schmidt, “*Ultramicroelectrodes*”, Datatech Systems, Inc, Morganton, NC, 1987.
- [148] B. Trachli, M. Keddam, H. Takenouti, A. Srhiri, “*Protective effect of electropolymerized 2-mercaptopbenzimidazole upon copper corrosion*”, *Proc. Org. Coat.*, **44** (2002) 17-23.
- [149] K.Es-Salah, Michel Keddam, Kamal Rahmouni, Abdellah Srhiri, Hisasi Takenouti, « *Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of amoniac* » *Electrochimica Acta* **49** (2007) 2771-2778.
- [150] L. Robbiolla “*Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys*” **40** (1998) 2083-211.
- [151] M.C. Squarcialupi, G.P.Bernardini, V. Faso, A.Atrei,G.Rovida,”Caracterisation bay XPS of the corrosion patina formed on the bronze” *Journal of cultural Heritage* **3** (2002) 199-204
- [152] M.H.Abraham, G.W.Grime, M.A. Marsh,J.P.Northover, “the stady of thin corrosion layers on archeological metals using controlled...” **181** (2001) 688-692.
- [153] R.Pipi, S.Siano, R.Salimbini,M.Pasquinucci, M.Miccio,” teste of lazer on archeological metal artefact”, *Journal of Cultural Heritage* **1** (2000) 129-137.
- [154] H. Strandberg, “Reactions of copper patina compounds – II Influence of sodium chloride in the presence of some air pollutants”, *Atmospheric Environment*, **32**, (1998) 3521-3526.
- [155] A. Stoch, J. Stoch, J. Gurbiel J.M. Cichocinska, M. Mikołajczyk, M. Timler, “*FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere*”, *J. Molecular Structure*, **596** (2001) 201-206.

-
- [156] A.J. Bard, L.R. Faulker, "Electrochimie - principes et méthodes", Masson, ed., (Paris) 1983
- [157] L. Robbiola, "*Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objet de l'Age du Bronze. Mécanisme de corrosion*", Thesis, Université Paris VI, 1990.
- [158] I. Mabile, A. Bertrand, E.M.M. Sutter, C. Fiaud, "*Mechanism of dissolution of Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions*" (letter), Corros. Sci., **45** (2003) 855-866.
- [159] K.P. Fitzgerald, J. Nairn, A. Atrens, "the corrosion of copper patination" corrosion Science, **40** (1998) 2029-2050.
- [160] H.L. Eberhard, P. Vontobel, E. Descher-erb, M. Soares, "Non-invasive studies of object from cultural heritage" Nuclear instruments and Methods in Physics Research **542** (2005) 68-75.
- [169] T.E. Gaeradel, K. Nassau, J.P. Franey, Corrosion Scienc **27** (1987) 639-657.*
- [170] J.P. Franey, M.E. Davis, Corrosion Science **27** (1987) 659-668.
- [171] K. Nasseau, P.K. Gallagher, A.E Miller, T.E Gradel, Corrosion Science **27** (1987) 669-684.
- [172] T.E Gradel, Corrosion Science **27** (1987) 741-769.
- [173] D.A. Scott, J. Podany, B.B. Considine (Eds), ancient et Historic Metals, Conservation and scientific research, Proceeding, The Getty Conservation Institute (1994) 9.
- [174] C. Arroyave, M. Mircillo, Corrosion Sciences **37** (1995) 293-305.
- [175] L. Tommesani, G. Brunoro, G.L. Garagnani, R. Montanari, R. Volterri, Revu d'Archéométrie **21** (1997) 131-139.
- [176] C. Pice, D. Hallam, G. Heath, D. Ceagh, J. Aston, An electrochemical study of waxes for bronze sculptures, in: I. McLéod, S. Penne, L. Robbiola (Eds, Act conf. Int, Conserv; Metall. (1997) 233-241.
- La mesure di impédanza electrochimica per la caratterizzazione die rivestimenti application nel campo della conservazione die bronzo rtistici, in

-
- [177] V.Otieno-Alego,N.Huynh,T.Notoya,S.E.BoTTle, D.P.Schweinsberg,Corrosion,Science **41** (1999) 685 -697.
- [178] E.Szôcs,Gy.Vastag;A.Shaban,G.Konczos,E Kalman,Journal of Applied Electrochemistry **29** (1999) 1339-1345.
- [179] M.Ohsawa,W.Suetaka,Corrosion science **19** (1997) 709-722.
- [180] G.Trabanelli,F.zicchi,G.Brunoro,V.Carassiti,Werstoffe und Korrosion, **24** (1973) 602-606.
- [181] R.Walker, Corrosion sceinsces **56** (2000) 1211-1219.
- [182] G.Brunoro,A.Frignani,A.Colledan,C.Chiavari, Corrosion Science **45** (2003) 2219-2231.
- [183] A.O.Hanstveit, Inherent biodegradability of Wax, TNO Envirenemental and energy research report (1991) R90/ 198b.
- [184] D.L.Cambell,Biological deterioration of patina films,in J.V.Koleske (Ed), Paint and Coating Testing manual,ASTM Publications, (1995).
- [185] M. Serghini-Idrissi, F.Z. Harrif, K. Rahmouni, S. Joiret, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani, Symposium on “Spectroscopies vibrationnelles appliquées à la matière minérale”, Paris 26 - 28 novembre 2003.
- [186] L. Robbiola, J-M. Blengino, C. Fiaud, Corros. Sci., **40** (1998) 2083-2111.
- [187] M. Aucouturier, M. Keddou, L. Robbiola, H. Takenouti, Techné, **18** (2003), 86-94
- [188] I. Constaninides, A. Adriaens, F. Adams, Appl. Surf. Sci., **189** (2002) 90-101
- [191] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva., J. Solid State Chem., **135** (1998) 78
- [192] D. David, R. Caplain, A Hugot Le Goff, “Méthodes usuelles de caractérisations des surfaces”, Eyrolles, Paris, 1998.
- [193] R.L. Frost, Spectrochim. Acta, part A, **59** (2003) 1195-1204
- [194] R.L. Frost, P.A. Williams., Spectrochim. Acta, Part A, **60A** (2004) 2071
- [195] G. Niaura., Electrochim. Acta, **45** (2000) 3507
- [196] H.Y. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 357

-
- [198] I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *Spectrochim. Acta, Part A*, **53** (1997) 2159-2179.
- [199] R.L. Frost, *Spectrochim. Acta, part A*, **59** (2003) 1195-1204
- [200] M. Bouchard-Abouchacra, Dissertation thesis, Paris, 2001
- [201] G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer, A. Neckel, *Vibrational Spectrosc.*, **5** (1993) 85.
- [202] M. Wadsak, I. Constatinides, F. Vittiglio, A. Adriaens, K. Janssens, M. Schreiner, F.C. Adams, P. Brunella, M. Wuttmann, *Microchim. Acta*, **133** (2000) 159-164
- [203] I. de Ryck, A. Adriaens, E. Pantos, F. Adams, *Analyst*, **128** (2003) 1104-1109
- [204] B.X. Huang, P. Tornanore, Y-S. Li, *Electrochim. Acta*, **46** (2000) 671-67.
- [205] M.Gabryszewski, "Synthesis and characterization of the copper complexes with 3-Amino-1.2.4-triazole" *Polish J Chem.*, **72**, (1998) 2519-2523.
- [206] M.Gabryszewski and B.Wiieczorek. "*Silver (I) complexes with 3-Amino-1.2.4-triazole, 4-Amino-1.2.4-, and 3,5-Amino-1.2.4-triazole triazole*" *Polich J.Chem.*, **72** (1988) 2352-2355.

Annexe 1 : Analyse différentielle d'impédance DIA

1. Principe :

L'analyse d'impédance différentielle (DIA) peut être considérée comme une nouvelle méthode d'analyse de données d'impédance expérimentale. Cette technique améliore l'objectivité et la précision de l'identification du modèle selon une approche structurale. Il est important de noter que, contrairement à l'analyse par circuit électrique équivalent, aucune hypothèse initiale n'est nécessaire pour cette méthode. L'ensemble le spectre d'impédance expérimentale peut être décrit :

$$D_1(\omega_i, Re_i, Im_i) \quad (1)$$

Où ω_i , Re_i et Im_i sont respectivement l' $i^{\text{ème}}$ fréquence angulaire, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance.

DIA est une analyse structurale basée sur une analyse locale par balayage en fréquences (Scanning local analysis). Le principe de cette méthode est fondé du fait que chaque système linéaire possède une réponse dynamique spécifique pour une fréquence donnée.

La DIA fait appel au LOM (Local Operating Model), présenté ici par un système au premier degré à une constante près, sa fonction de transfert $H(p)$ est de la forme [1] :

$$H(p) = A + \frac{B}{1 + p \cdot t} \quad (2)$$

L'équivalent électrique du système présenté par l'équation, est un circuit constitué de R_2 et C en parallèle avec une résistance R_1 en série comme l'illustre la figure 1. Les valeurs de ces trois paramètres sont calculées autour d'une fréquence $\omega (= 2 \pi f$, avec f en Hz).

D'après la loi de Kirchhoff, le circuit équivalent peut être présenté par l'impédance suivante :

$$Z_{\text{LOM}}(i\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 T^2} - i \frac{\omega R_2 T}{1 + \omega^2 T^2} \quad (3)$$

En outre, la constante du temps $T=R \cdot C$ est également considérée comme un paramètre du LOM.

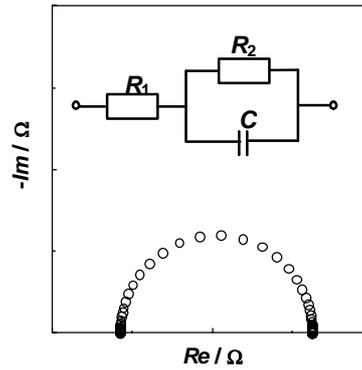


Figure 1: système LOM du premier ordre : circuit équivalent et diagramme d'impédance

Le procédé d'identification structurale et paramétrique peut être décrit par les étapes suivantes :

- Balayage du spectre d'impédance avec le LOM dans tout le domaine de fréquences ;
- Identification paramétrique du LOM pour chaque fréquence donnée ;
- Analyse des paramètres estimés du LOM dans l'espace en fréquence.

Les deux premières étapes sont nécessaires, alors que la dernière étape fournit l'information sur la structure du modèle. Il est très important d'établir la relation entre la fréquence et le LOM sous une forme explicite.

1.1 Procédure de balayage

La sélectivité de l'identification paramétrique de LOM est déterminée par la largeur du domaine de balayage. Pour un seul point nous, la dérivation des paramètres d'identification par rapport à la fréquence. L'équation (1) peut être complétée par deux paramètres supplémentaires : les dérivées de la partie réelle et imaginaire de l'impédance par rapport à la fréquence ω .

$$\mathbf{D}_2 = [\omega_i, Re_i, Im_i, (dRe/d\omega)_i, (dIm/d\omega)_i]. \quad (4)$$

Ainsi les paramètres estimés $\hat{\mathbf{P}}_{\text{LOM}}$ de LOM sont déterminés pour chaque fréquence selon :

$$\hat{\mathbf{P}}_{\text{LOM}}(\omega) = \text{Par.Ident.}[\omega_i, Re_i, Im_i, (dRe/d\omega)_i, (dIm/d\omega)_i \mid \mathbf{S}_{\text{LOM}}],$$

Avec S comme structure du LOM (Figure 1) (Je ne trouve pas cette figure)

1.2 Identification paramétrique du LOM

Puisque la fréquence est connue, nous pouvons écrire l'équation 3 sous la forme [2-3]

$$V(\omega) = \left| R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 T^2}; \frac{\omega R_2 T}{1 + \omega^2 T^2} \right|, \quad (5)$$

Avec $V(\omega)$ et le vecteur paramètre.

Et puisque l'équation (5) prend une forme plus générale,

$$V_1(i\omega) = |Re(\omega), L_{\text{eff}}(\omega)|. \quad (6)$$

Les dérivées des parties imaginaire et réelle liées à ce vecteur sont :

$$\frac{dRe(\omega)}{d\omega} = -R_2 \frac{2\omega T^2}{(1 + \omega^2 T^2)^2} \quad (7)$$

et

$$\frac{dIm(\omega)}{d\omega} = -R_2 T \frac{2\omega T^2}{(1 + \omega^2 T^2)^2} \quad (8)$$

Alors, la constante de temps peut être évaluée par :

$$T(\omega) = \frac{dL_{\text{eff}}(\omega)}{d\omega} \bigg/ \frac{dRe(\omega)}{d\omega} = \frac{dL_{\text{eff}}(\omega)}{dRe(\omega)}. \quad (9)$$

Les autres paramètres sont calculés comme suite :

$$R_2(\omega) = -\frac{dRe(\omega)}{d\omega} \cdot \frac{(1 + \omega^2 T^2)^2}{2\omega T^2} \quad (10)$$

$$R_1(\omega) = Re(\omega) - \frac{R_2}{1 + \omega^2 T^2} \quad (11)$$

$$C(\omega) = \frac{T}{R_2} \quad (12)$$

Ainsi les évaluations des paramètres de LOM sont déterminées pour chaque fréquence à partir des équations (9) à (12). Elles forment un nouvel ensemble de données D_{est} . Une échelle logarithmique est utilisée pour la présentation.

$$D_{\text{est}}[\lg \omega^{-1}, \lg \hat{T}, \lg \hat{R}_1, \lg \hat{C}, \lg \hat{R}_2]. \quad (13)$$

En général, pour affiner l'analyse spectrale, le nombre de points expérimentaux est augmenté par une fonction de « cubic spline ». Ainsi, les deux dérivées dans les équations 7 et 8 sont obtenues facilement. Alors, avec ces deux données, \hat{P} est évalué directement par résolution des équations 10 avec deux inconnues R_2 et T et le spectre D_1 .

Puisque généralement \hat{P}_{LOM} dépend de la fréquence, l'étape suivante de la procédure sera basée sur l'analyse de D_{est} dans le domaine de fréquences. L'exemple 1 montre dans le cas où l'impédance électrochimique est composé d'une résistance de transfert de charge (R_t) en parallèle avec la capacité de double couche (C_d), et les deux en série avec la résistance d'électrolyte (R_e). Dans cet exemple, la résistance d'électrolyte est de 100 Ω , la résistance de transfert de 200 Ω et la capacité de double couche de 10 μF .

1.3 Analyse en fréquence

L'analyse des paramètres du LOM (equation 13) en fonction de fréquence, peut être réalisée de différentes manières selon la structure et l'identification paramétrique du modèle d'impédance.

Chaque forme de la présentation apporte une partie spécifique du modèle, et leurs combinaisons assurent une identification plus aisée et plus précise.

a. Analyse Temporelle.

C'est la présentation la plus générale de LOM en fonction de la fréquence sous une forme logarithmique :

$$\lg \hat{P}_{\text{LOM}} = \hat{F}(\lg T_f), \quad (14)$$

f est la fréquence, et $T_f (= 1/f)$ est la période de signal alternatif.

La figure 2b donne l'exemple de cette analyse. Puisque les trois paramètres R_1 ($\equiv R_e$), R_2 ($\equiv R_t$) et C ($\equiv C_d$) sont constants dans cet exemple, les valeurs estimées de \hat{R}_2 et \hat{C} ainsi que la constante de temps \hat{T} ($\equiv \hat{R}_2 \cdot \hat{C}$) sont alors également invariables.

b. Analyse spectrale

C'est une forme plus avancée des constantes de temps du modèle de l'équation 13. Dans cette présentation, le nombre de points expérimentaux dans le spectre $\lg(\hat{P}) = \lg(T_f)$ est artificiellement augmenté par l'interpolation, puis on compte le nombre de points autour d'une valeur de \hat{P} . Autrement dit, les spectres paramétriques sont obtenus par accumulation des bandes de fréquence avec des valeurs proches du paramètre, \hat{y}_i ($\hat{y}_i = \hat{R}_1, \hat{R}_2, \hat{C}, \hat{T}$) l'amplitude de la ligne spectrale individuelle peut être exprimée comme :

$$S_j = \sum_1^{mN} w_0 \hat{y}_i \quad (15)$$

Alors, les paliers dans la représentation de la figure 2b sont modifiés en lignes spectrales (Figures 2c et 2d). L'intensité des lignes est proportionnelle à la longueur de fréquence dans laquelle le paramètre reste constant. Cette représentation permet de mieux visualiser les spectres que l'analyse temporelle.

Exemple 1

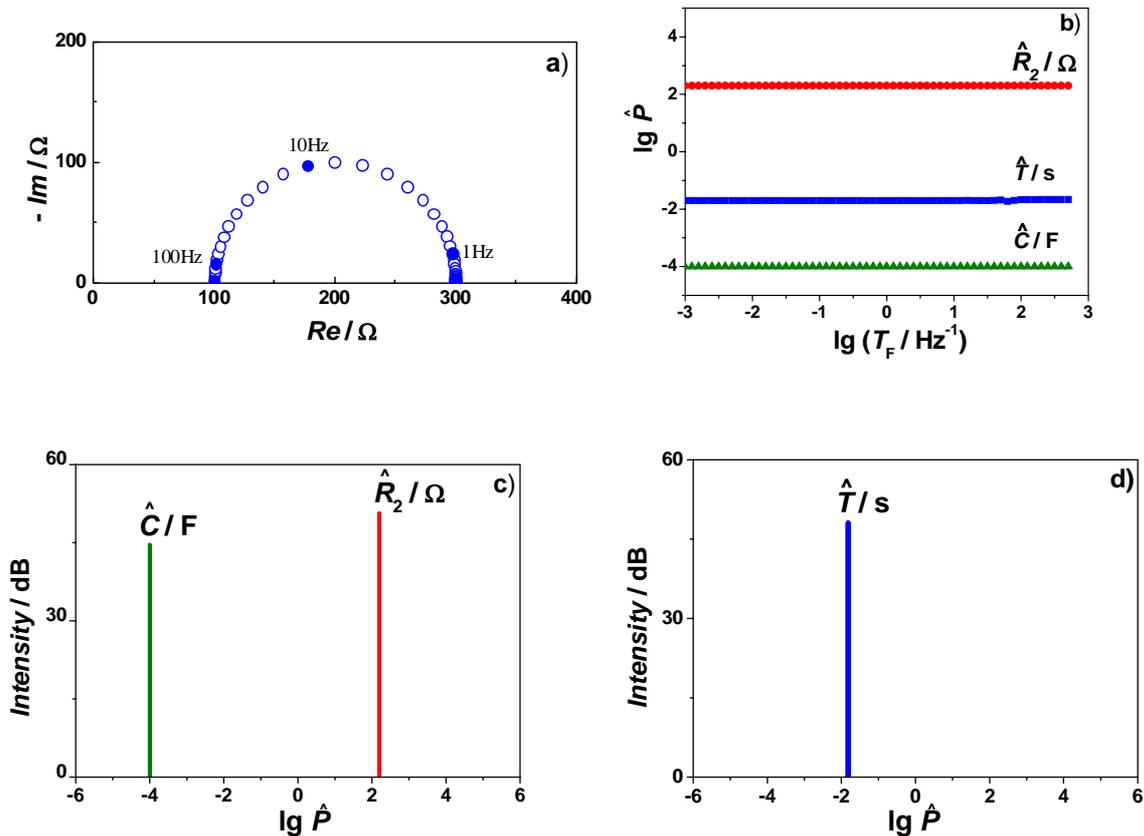


Figure 2: Modèle d'une réaction en transfert de charge simple sans processus de relaxation :
 (a) diagramme d'impédance, (b) diagramme temporel, (c) spectres de \hat{C} \hat{R}_2 ,
 (d) spectre de la constante du temps.

Exemple (2)

L'exemple 2 donne les analyses similaires en présence de deux constantes de temps. Le circuit électrique équivalent peut être représenté par $50\Omega - (10\mu\text{F} // (100\Omega - (100\mu\text{F} // 200\Omega))$ où « - » représente la liaison en série et « // » la connexion en parallèle. Puisque le \hat{P}_{LOM} varie avec T_f , les deux spectres supplémentaires. $\delta(\hat{P}_T) = f(T_f)$ Passent par un maximum lors de la transition entre les deux valeurs égale à zéro (indépendant de fréquence), $\delta(\hat{P}_R) = f(T_f)$ marque un minimum et un maximum. Cette variation est également visible sur la figure 3b.

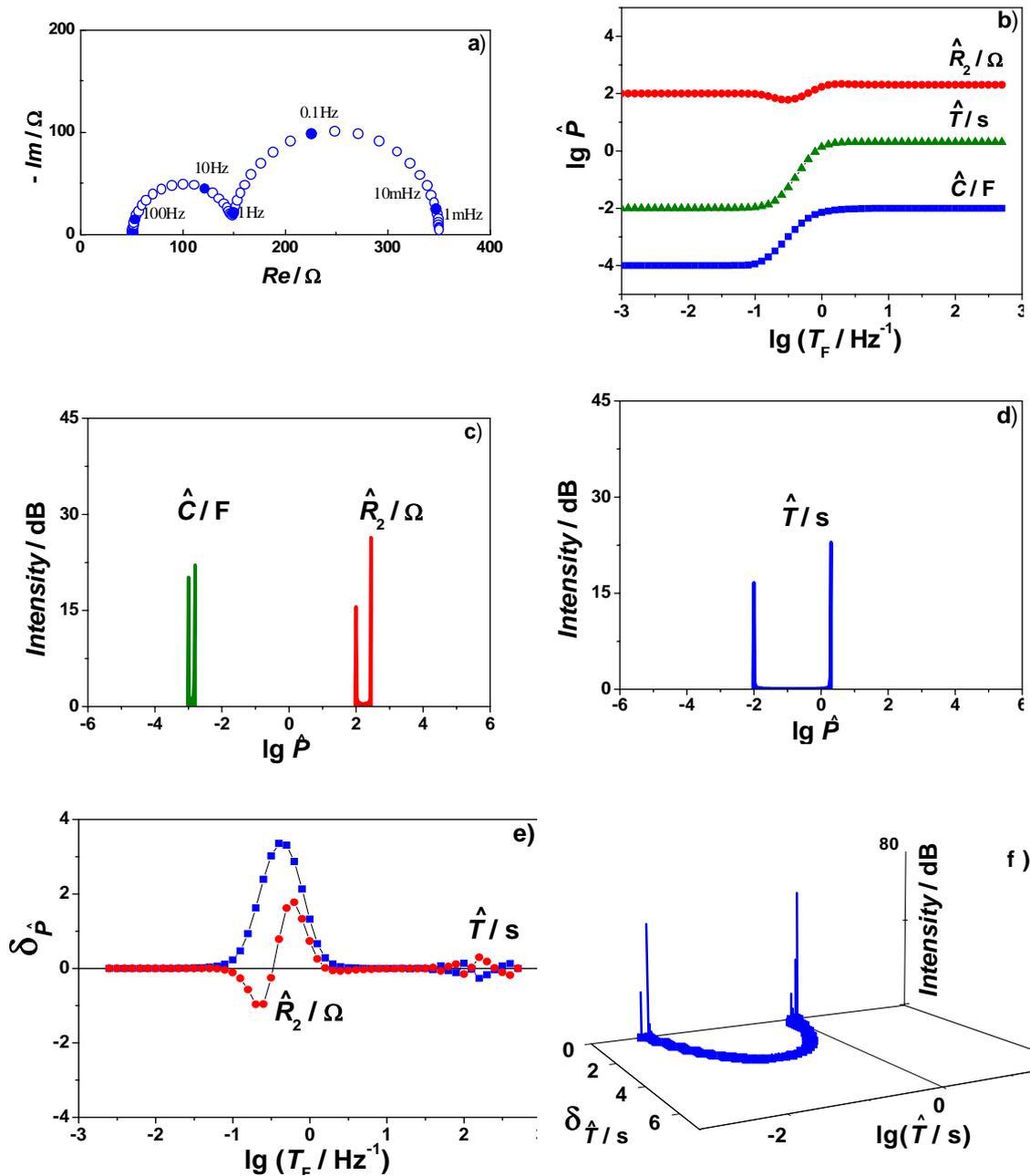


Figure 3: Model de processus Faradique impliquant une réaction d'adsorption d'espèce : (a) diagramme d'impédance, (b) diagramme temporel, (c) spectre de la constante de temps, (d) différentielle temporelle, (e) différentielle de la constante de temps.

L'un des avantages de la DIA réside du fait que les constantes de temps très proches, par exemple de l'ordre d'un millième, peut être séparées clairement, alors que sous le diagramme de Nyquist, la présence de deux boucles capacitives est pratiquement imperceptible.

2. DIA secondaire

Quand on observe une que LOM dépend de la fréquence c-à-d qu'il y à soit une mixture de deux phénomène très voisins, ou soit un processus distribution des paramètre en fonction de la fréquence comme la constante de phase élémentaire (CPE) « Cconstant Phase Element - CPE », impédance Warburg etc. évidemment ces régions ne peuvent donner de bons spectre linéaires.

LOM peut être utiliser pour l'identification des zones des dispersion avec, ce qui permet au DIA d'assurer une identification structurale et paramétrique dans un large domaine de fréquences même dans ceux ou LOM ne correspond pas la structure d'objet étudié. Ainsi le DIA permet d'étudier une large variété d'objets réels , contenant des surfaces ayant des propriétés hétérogènes.

L'identification des modèles d'impédance correspondant à CPE est basée sur l'analyse **différentielle secondaire d'impédance** appliquée aux zones de dispersion dans les diagrammes temporels.

Les possibilités d'analyse que permet cette présentation seront présentées sur un model synthétique contenant un CPE.

L'analyse différentielle secondaire d'impédance est obtenue par dérivée des paramètres de LOM par rapport à la fréquence. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$d \lg \hat{P}_{LOM} / d \lg \omega = \hat{\Phi} (\lg T_f) \quad (16)$$

$$\delta_{\hat{T}} = d \lg \hat{T} / d \lg \omega = \hat{\Phi} (\lg T_f) \quad (17)$$

$$\delta_{\hat{R}_1} = d \lg \hat{R}_1 / d \lg \omega = \hat{\Phi} (\lg T_f) \quad (18)$$

$$\delta_{\hat{R}_2} = d \lg \hat{R}_2 / d \lg \omega = \hat{\Phi} (\lg T_f) \quad (19)$$

$$\delta_{\hat{C}} = d \lg \hat{C} / d \lg \omega = \hat{F}_1 (\nu). \quad (20)$$

$$D_{\delta} (\delta_{\hat{T}}, \delta_{\hat{R}_1}, \delta_{\hat{R}_2}, \delta_{\hat{C}}). \quad (21)$$

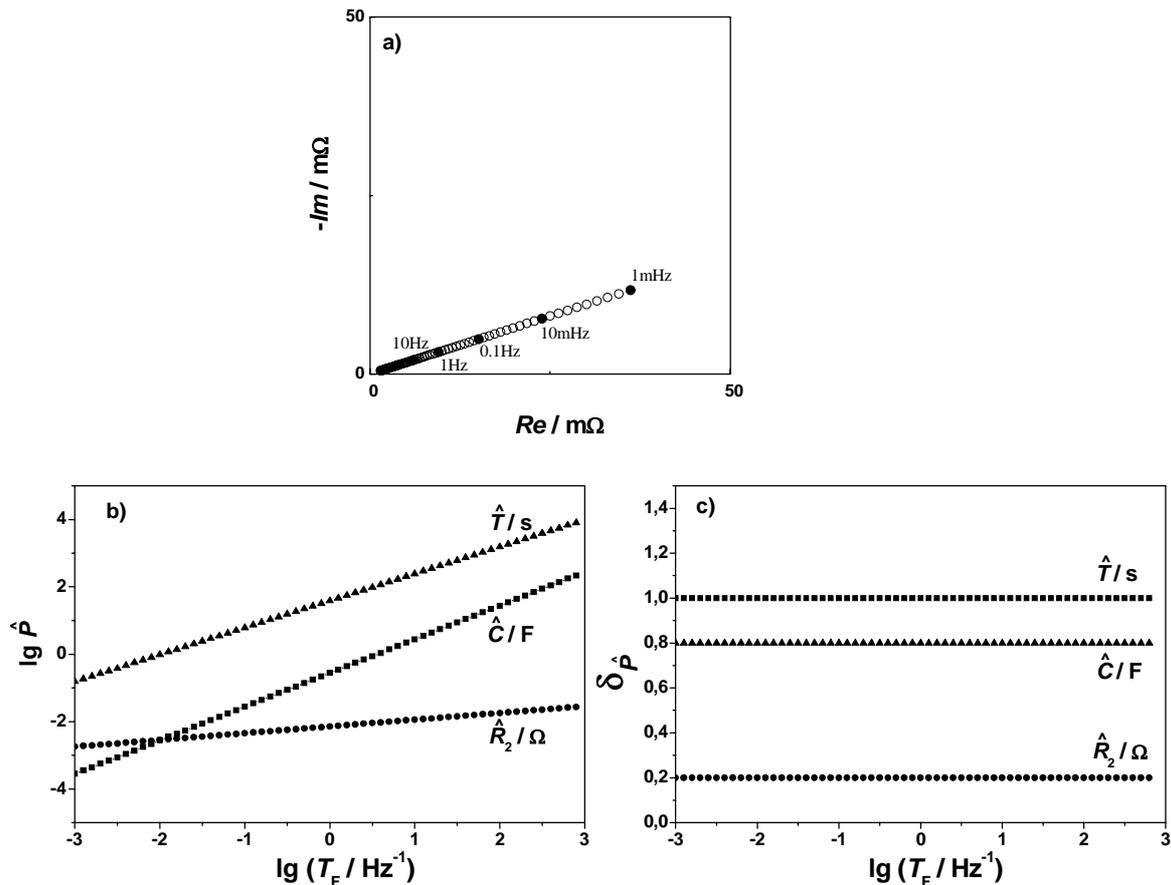


Figure : Constante de Phase Elementaire: a) impedance diagram, b) temporal plot, c) differential temporal plot,

Reference :

- [1] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1499.
- [2] D. Vladikova, P. Zoltowski, E. Makowska, Z. Stoynov, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2943.
- [3] Z. Stoynov, in: C. Julien, Z. Stoynov (Eds.), *Materials for Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers, 3/85 (2000) 371.
- [4] Z. Stoynov, *Polish J. Chem.* 71 (1997) 1204.
- [5] D. Vladikova, G. Raikova, Z. Stoynov, in: E. Balabanova, I. Dragieva (Eds.), *Nanoscience and Nanotechnology '02*, Heron Press Science Series, Sofia, 2002, p.66.
- [6] D. Vladikova, Z. Stoynov, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 377.
- [7] G. Raikova, D. Vladikova, Z. Stoynov, <http://accessimpedance.iusi.bas.bg>, *Imp. Contribut. Online*, 1 (2003) P8-1; *Bulg. Chem. Commun.* 36 (2004) 66.

Annexe II : Différents composés de la patine.

Nom	Formule		Réaction de formation
Tenorite	CuO		
Cuprite	Cu ₂ O	Formation spontanée en contact avec l'air, réseau cubique, soluble dans l'acide, pas dans l'eau.	
Chalcocite / Covellite	Cu ₂ S / CuS	Formées en zone urbain	$HS^- + 2Cu^+ \Rightarrow CuS_2 + H^+$
Brochantite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	Principal composé de patine, de réseau monoclinique	$4Cu^{2+} + 6 H_2O + SO_4^{2-} \Rightarrow Cu_4(OH)_6(SO_4) + 6H^+$
Antlerite	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	Des espèces moins stables de réseau orthorhombique	$SO_4^{2-} + 3Cu^{2+} + 4 HO^- \Rightarrow Cu_3 (SO_4) (OH)_4$
Posnjakite	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ .2H ₂ O	Précurseur de brochantite	
Atachamite	Cu ₂ Cl(OH) ₃	Composé aussi abondant en milieu marin soluble en milieu acide.	$4Cu^{2+} + 2Cl^- + 6 H_2O \Rightarrow Cu_4(OH)_6 Cl_2 + 6H^+$
Gerachite	CuNO ₃ (OH) ₃		
Malachite	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂		
Azurite	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂		
Sels Organique / Oxalate de cuivre	Cu(COO) ₂ .nH ₂ O	Soluble dans l'eau et dans l'acide	

Annexe 3 : Dépôt de couches minces par pulvérisation (Sputtering)

La pulvérisation cathodique a été observée, il y a bien longtemps.

En 1852, Grove, puis quelques années plus tard Plucker ont constaté que lors du fonctionnement de tubes à décharge, le métal qui constitue les électrodes dépose petit à petit sur les parois de verre du tube à décharge. Or, ces électrodes sont continuellement bombardées par des ions pendant le fonctionnement du tube.

En 1877 Wright a proposé l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces. Cette idée séduisante n'a pas trouvé à l'époque beaucoup d'applications, ceci pour deux raisons : la très faible vitesse de dépôt et la contamination fréquente des films obtenus (par des oxydes ou des nitrures par exemple).

Les techniques actuelles ont complètement modifié ces idées car il est possible d'obtenir à l'aide de la radiofréquence des décharges stables jusqu'à des pressions de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ torr, ce qui permet une très grande souplesse de fonctionnement de l'appareil à pulvérisation.

MECANISME DE LA PULVERISATION CATHODIQUE

De nombreuses hypothèses concernant le mécanisme de la pulvérisation cathodique ont été avancées. Trois seulement ont retenu l'attention mais, en réalité aucune n'est totalement acceptable : les trois mécanismes doivent intervenir simultanément dans la pulvérisation cathodique pas décharge à régime continu (glow discharge) et seulement, suivant les conditions, un ou deux de ces mécanismes sont prépondérants.

A. le transfert du moment

La pulvérisation est l'effet résultant du transfert du moment entre l'ion incident et un des atomes du réseau cristallin (Fig 1).

B. Elévation locale de la température.

Von Hippel formula cette théorie aux environs de 1908. Un ion incident cède son énergie sur une petite surface hémisphérique de quelques distances atomiques de diamètre et provoque une évaporation locale de la surface. Cet auteur admet l'existence d'une relation linéaire entre la masse du matériau pulvérisé et l'énergie de l'ion incident, soit $m = k \cdot (V_i - V_0)$; k et V_0 étant des constantes pour un matériau donné.

C théorie des moments.

En 1950, Wehner, à l'aide d'une série d'expériences ingénieuses, montra que seule la théorie des moments pouvait expliquer les phénomènes observés.

Ses conclusions sont les suivantes :

- le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.
- Il existe un seuil d'énergie au-dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas.
- Les atomes libérés par les mécanismes de pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide.
- Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique.
- Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions incidents dans le réseau cristallin.
- Le taux d'émission secondaire sous impact ionique est faible.
- Il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique excepté à très haute énergie.

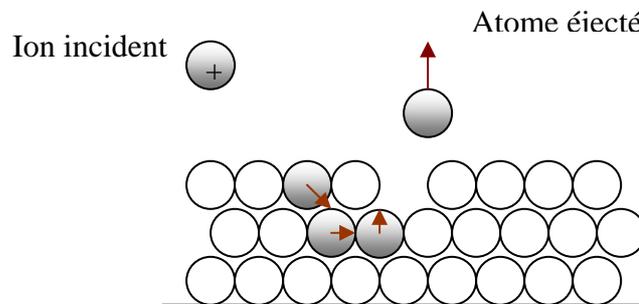


Figure 1 : Transfert de moment par pulvérisation cathodique

Pulvérisation des alliages

Un des avantages notables de la pulvérisation est que la composition d'une couche mince déposée tend à devenir la même que celle de la cible, ou du moins conserve un décalage à peu près constant, à condition que :

- La cible soit suffisamment bien refroidie pour qu'il n'y ait pas de diffusion de ses composants ;

- Le transfert en phase gazeuse soit le même pour les diverses composantes (pas de risque de réaction pour l'un ou l'autre) ;
- Le coefficient de « collage » des composants sur le substrat soit le même (sticking coefficient).

La cible de matériaux composés est généralement réalisée soit par fusion et coulage d'alliage, soit par pressage à chaud de mélanges de poudre.

Bien que la théorie soit simple, la pratique l'est moins. En effet les interactions qui peuvent se produire avec des matériaux multi composants sont complexes et mal comprises.

Prenons par exemple le cas d'un matériau cible homogène et formé d'espèces de masses différentes. Lorsque l'on commence la pulvérisation, l'élément plus léger sera éjecté plus facilement, et alors la surface du cible devient plus riche en élément plus lourd. La composition d'équilibre sera atteinte qu'au bout d'un certain temps lorsque la composition superficielle des espèces sera telle la concentration en phase gazeuse est égale à la celle de la matrice cible (Fig 2).

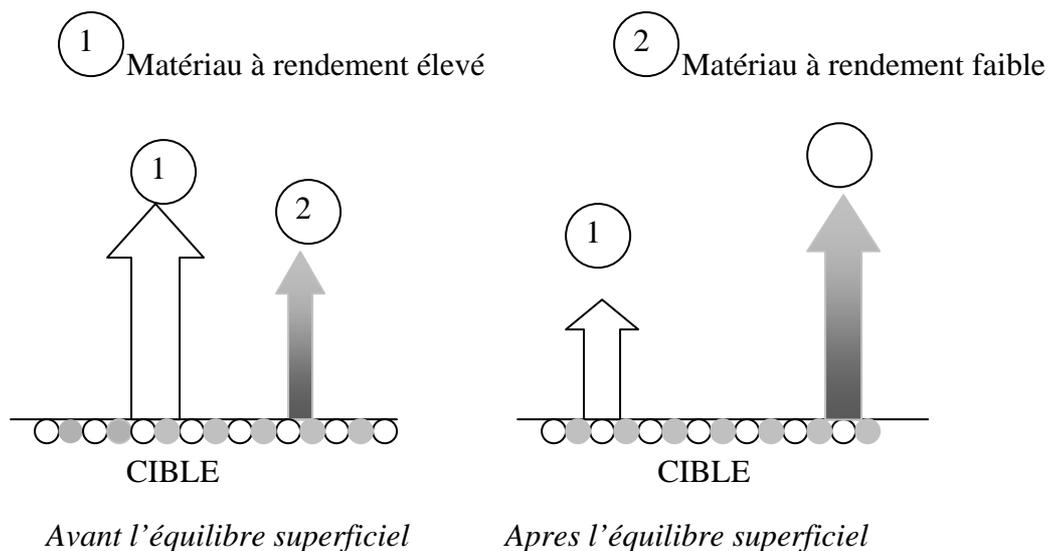


Figure 3 : Modification de la composition de surface de la cible

Ceci explique la nécessité de nettoyer une cible en la bombardant, mais en intercalant un cache mobile pour empêcher les autres atomes pulvérisés d'aller sur le substrat. Il faut en général enlever quelques centaines d'Å pour atteindre cet équilibre et nécessite une nouvelle période de nettoyage.

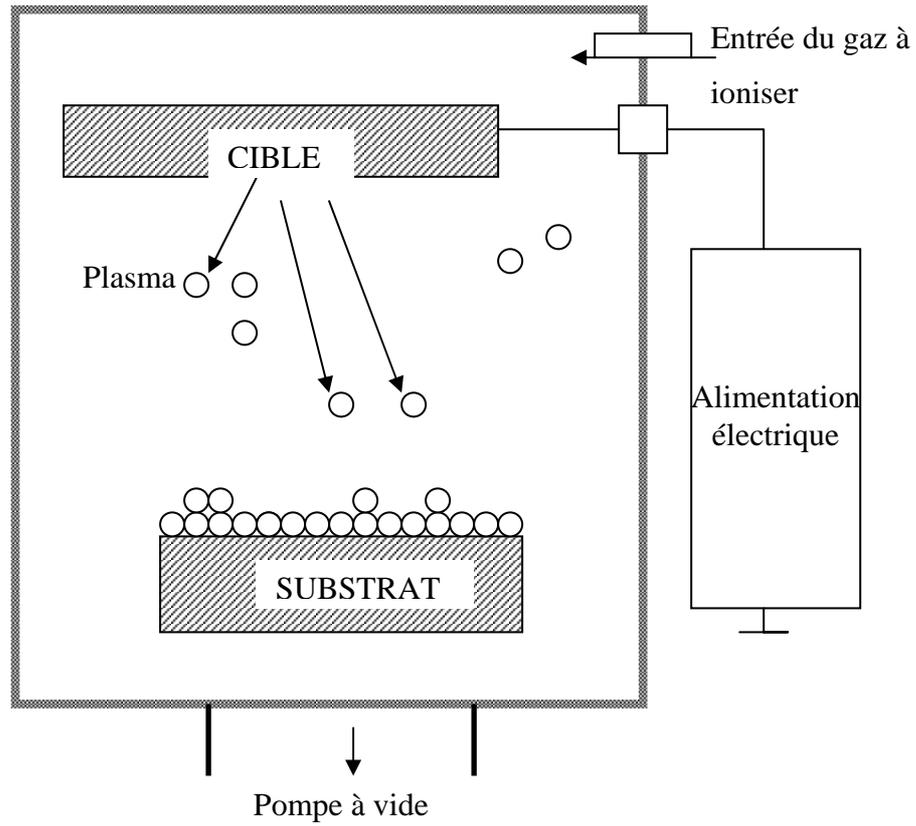


Figure 3 : Appareillages de la pulvérisation

RESULTATS D'ANALYSE DU DEPOT PAR EDS

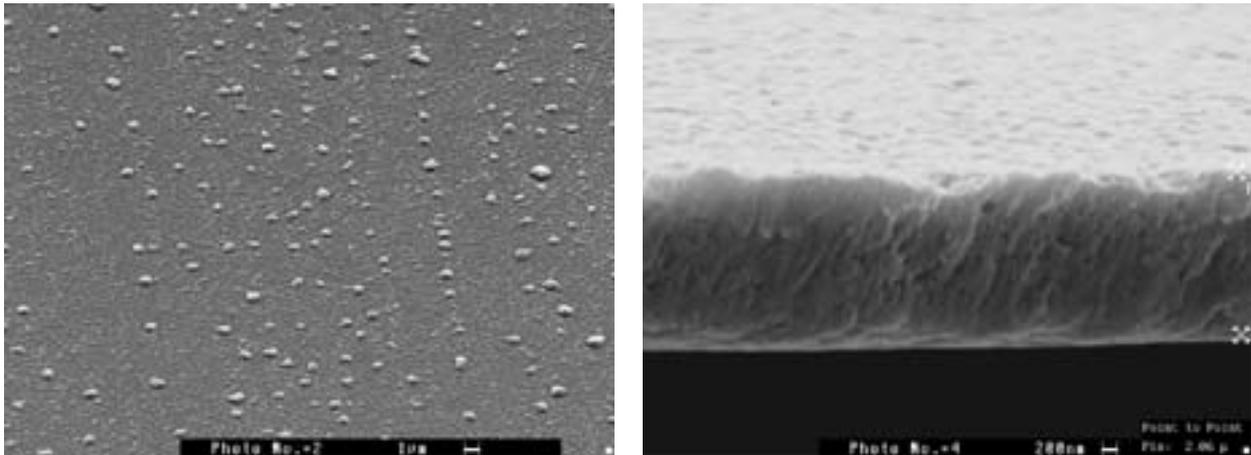


Figure 4 : photos MEB du dépôt du bronze sur du verre. (a) vue sur la surface, (b) vue d'une coupe transversal.

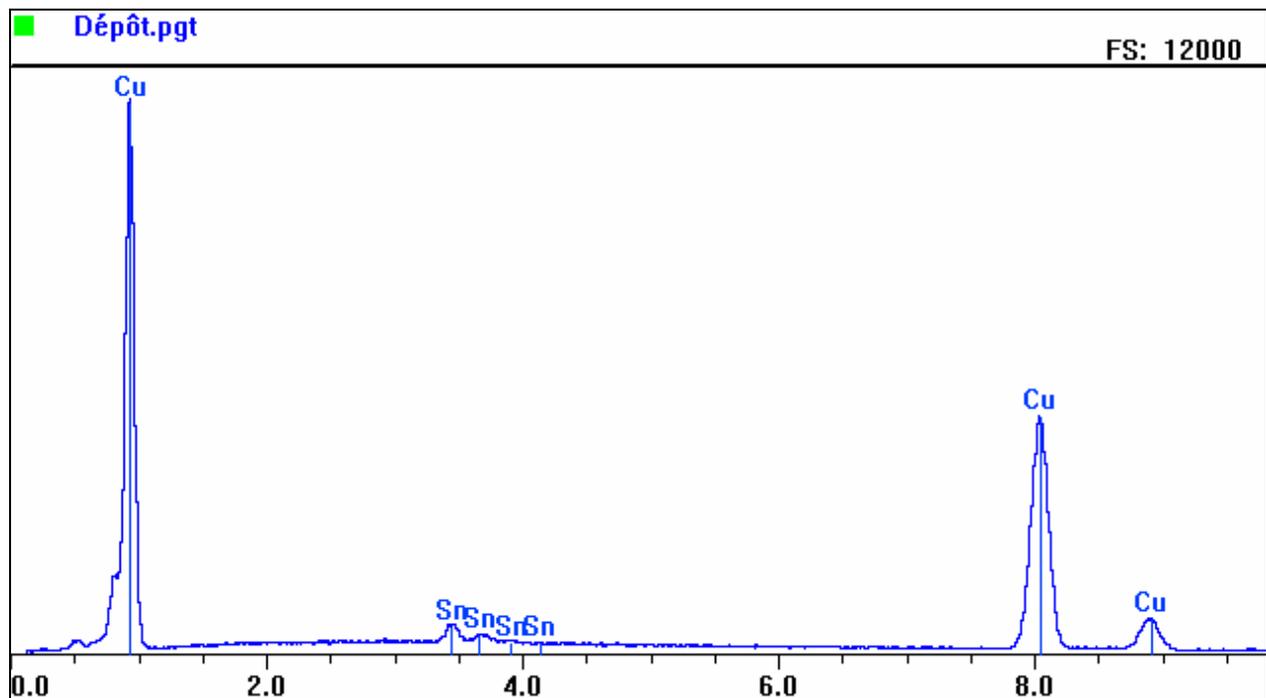


Figure 5 : Analyse EDS du dépôt du bronze par pulvérisation.

Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%
Cu	KA1	8.046	0.9631	96.18	97.92
Sn	LA1	3.443	0.0365	3.82	2.08
Total				100.00	100.00

Tableau : Pourcentage des éléments constituant le dépôt.

