



HAL
open science

Étude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation

Bouchra Trachli

► **To cite this version:**

Bouchra Trachli. Étude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6; Université Ibn Tofail, 2001. Français. NNT : 2001PA066484 . tel-04133706

HAL Id: tel-04133706

<https://theses.hal.science/tel-04133706v1>

Submitted on 20 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

PRESENTEE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

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

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

Spécialité : Electrochimie

Par

Bouchra TRACHLI

**ETUDE SUR LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU NaCl 0,5M ET SA
PROTECTION PAR DES INHIBITEURS ORGANIQUES ET DES FILMS
POLYMERES OBTENUS PAR ELECTROPOLYMERISATION**

Soutenue le 27 octobre 2001 à 15h devant le jury composé de :

Mme	N. HAJJAJI	Présidente	Professeur de l'Université Ibn Tofail de Kenitra
MM	A. GUENBOUR	Rapporteur	Professeur de l'Université Mohamed V de Rabat
	J. PAGETTI	Rapporteur	Professeur de l'Université de Franche-Comté à Besançon
	C. FLAUD	Examineur	Professeur de l'Université Paris VI
	A. SRHIRI	Examineur	Professeur de l'Université Ibn Tofail de Kenitra
	H. TAKENOUTI	Examineur	Directeur de Recherche au CNRS à Paris
	E. TRIKI	Invité	Professeur à l'ENIT de Tunis
	R. BOULIF	Invité	Ingénieur CERPHOS (Centre d'Etudes et de Recherches des PHOSphates)
	M. LAHLOU	Invité	Ingénieur de l'ONE (Office National de l'Electricité)

REMERCIEMENTS

Ce mémoire rend compte des travaux réalisés en collaboration entre le Laboratoire d'Electrochimie et des Etudes de la Corrosion et de l'Environnement (LEECE) de l'Université Ibn Tofail de Kenitra, sous la direction de Monsieur le Professeur **Abdellah SRHIRI** et l'UPR 15 du CNRS, Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie à l'Université Pierre et Marie Curie, sous la direction de Monsieur **Hisasi TAKENOUTI**.

Je tiens à remercier Messieurs **Abdellah SRHIRI** et **Hisasi TAKENOUTI**, qui ont dirigé mes recherches avec autant de compétence que de patience. Pour leur soutien et pour tout ce qu'ils m'ont enseigné, je leur adresse ici ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur **Michel KEDDAM**, directeur de l'UPR 15 du CNRS, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

A Madame **Najat HAJJAJI**, Professeur à l'Université Ibn Tofail de Kenitra, j'adresse toute ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie également Messieurs **Abdellah Guenbour**, Professeur à l'Université Mohamed V de Rabat et **Jacques Pagetti**, Professeur à l'Université de Franche-Comté à Besançon pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de ma thèse.

Que Monsieur **Christian FIAUD**, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir mobilisé son temps et sa compétence pour juger ce travail.

Je remercie également Monsieur **Rachid BOULIF**, ingénieur au centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates (CERPHOS), et Monsieur **Mohamed LAHLOU**, ingénieur à l'Office National de l'Electricité (ONE) pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Monsieur **E. TRIKI**, Professeur à l'ENIT de Tunis, m'a fait l'honneur d'être membre de jury, et je l'en remercie.

Je remercie également Messieurs **Hubert PERROT** et **Philippe ROUSSEAU** de l'UPR 15 qui m'ont initié à la technique de la microbalance à cristal de quartz.

Les études de la spectroscopie Raman ont été réalisées avec l'aide précieuse de mesdames **Suzanne JOIRET** et **Marie-Claude BERNARD**, je tiens à les remercier sincèrement.

Je remercie également Monsieur **Stéphan BORENSZTAJN** pour son aide en Microscopie Electronique à Balayage.

Je tiens encore à remercier sincèrement les secrétaires de l'UPR 15, Mesdames **Isabelle CHOQUET**, **Véronique MARTIN** et **Karine GILLET** sans oublier bien sûr **Jean-René BORELL** qui n'est plus au laboratoire.

Je suis heureuse de remercier vivement Monsieur **Bernard NORMAND** qui m'a beaucoup aidé avec ses conseils efficaces durant la dernière phase de ma thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à l'ensemble du personnel du laboratoire LEECE à Kenitra, permanents et thésards pour leur aide et leur sympathie ; ils m'ont permis de mener à bien ce travail. Je cite particulièrement : Monsieur **Mohamed CHERKAOUI**, **Mohamed Ebn TOUHAMI**, **Halima**, **Karima**, **Mouhcine**, **Zine Elabidine**, **Badr**, **Omar**, **Saïd**.

Je n'oublie pas également l'équipe de l'UPR 15 du CNRS, particulièrement : Touriya, Lila, Dung, Hien, René, Mohamed, David, Bouzid, Saadani, Anh, Olivier, Peter, Jean, Sébastien. La bonne volonté de tous m'ayant rendu de grands services pendant mon séjour à Paris. Ils m'ont chaleureusement accueilli et aidé tout au long de ce travail, je leur adresse ma profonde reconnaissance.

Last but not least...

Mes parents, mes frères et sœurs m'ont beaucoup soutenue pendant cette thèse, et ont rendu possible sa réalisation en m'entourant de leur affection et aussi en me soulageant de beaucoup de soucis matériels, je les remercie ici bien chaleureusement.

Je remercie aussi mes beaux frères, mes belles sœurs, mes neveux et nièces pour leur soutien moral.

Il m'est enfin agréable de remercier tous mes amis (es) qui par leurs qualités humaines m'ont beaucoup aidé à surmonter toutes les difficultés.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Principes des Méthodes, Matériaux, Dispositifs et Conditions Expérimentales	
I.1 METHODES ELECTROCHIMIQUES.....	7
I.1.1 Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie.....	7
I.1.2 Voltammétrie Cyclique et courbe Intensité – Potentiel.....	7
I.1.2.1 Extrapolation d’une courbe I-E : Loi de Tafel.....	8
I.1.2.2 Méthode de la Resistance de Polarisation.....	9
I.1.3 Spectroscopie d’impédance électrochimique.....	10
I.1.3.1 Principe de la technique.....	11
I.1.3.2 Montage expérimental.....	14
I.1.3.3 Traitement des données par la méthode de simplexe.....	15
I.1.4 Mesures gravimétriques par la microbalance électrochimique à Cristal de quartz (MECQ).....	17
I.1.4.1 Principe de la méthode.....	17
I.1.4.2 Montage expérimental de la microbalance électrochimique à cristal de quartz (MECQ).....	20
I.2 METHODES D’ANALYSES DE SURFACE.....	22
I.2.1 Microscope électronique à balayage.....	22
I.2.2 Spectroscopie Raman.....	22
I.3 CELLULE ELECTROCHIMIQUE.....	22
I.3.1 Electrodes.....	23
I.3.2 Solutions.....	24
I.3.2.1 Solution d’électropolymérisation.....	24
I.3.2.2 Essai de corrosion.....	25
I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	25

CHAPITRE II : Comportement vis-à-vis de la corrosion du Cuivre En Milieu NaCl 0,5M

II.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	28
II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	35
II.2.1 Comportement du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M sans agitation au potentiel du circuit ouvert.....	35
II.2.1.1 Mesures gravimétriques.....	37
II.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	39
II.2.1.3 Spectroscopie Raman.....	43
II.2.2 Comportement cathodique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M.....	46
II.2.3 Comportement anodique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M.....	49
II.2.3.1 Mesures gravimétriques.....	49
II.2.3.2 Mesures d'impédance électrochimique.....	51
II.3 DISCUSSIONS.....	56
II.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	57
CHAPITRE III : Comportement du Cuivre dans NaCl 0,5M en présence d'Inhibiteurs	
III.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	59
III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	63
III.2.1 Effet de l'ATA sur le comportement du cuivre dans NaCl 0,5M.....	63
III.2.1.1 Comportement au potentiel du circuit ouvert	63
III.2.1.1a Mesures gravimétriques.....	64
III.2.1.1b Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	65
III.2.1.1c Spectroscopie Raman.....	69
III.2.1.2 Polarisation anodique.....	71
III.2.2 Effet du bitriazole sur le comportement du cuivre dans NaCl 0,5M.....	74
III.2.3 Effet inhibiteur du 2-mercaptobenzimidazole sur le comportement du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M.....	78
III.2.3.1 Comportement au potentiel du circuit ouvert.....	78
III.2.3.1a Mesures gravimétriques.....	78
III.2.3.1b Meusre d'impédance électrochimique.....	80

III.2.1.2 Polarisation anodique.....	82
III.3 DISCUSSIONS.....	84
III.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	85
CHAPITRE IV : Electropolymérisation et Pouvoir Protecteur de Films Polymères	
sur la Corrosion du Cuivre dans NaCl 0,5M	
IV.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	87
IV.2 ELECTROPOLYMERISATION ET POUVOIR PROTECTEUR DU POLY-2-	
MERCAPTOBENZIMIDAZOLE.....	92
IV.2.1 Cinétique d'électropolymérisation.....	92
IV.2.1.1 Voltammétrie cyclique.....	92
IV.2.1.2 Mesures chronoampérométriques.....	95
IV.2.1.3 Mesures gravimétriques.....	96
IV.2.1.3a Film formé à potentiel constant.....	96
IV.2.1.3b Film formé par voltammétrie cyclique de potentiel.....	101
IV.2.1.4 Spectroscopie Raman.....	104
IV.2.2 Pouvoir protecteur du pMBIH sur la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M.....	107
IV.2.2.1 Mesures Gravimétriques.....	107
IV.2.2.1a Mesures au potentiel du circuit ouvert.....	108
IV.2.2.1b Mesures gravimétriques: polarisation anodique	109
IV.2.2.2 Mesures d'Impédance Electrochimique.....	110
IV.2.2.2a Effet du potentiel de polymérisation sur le pouvoir protecteur du	
pMBIH.....	111
IV.2.2.2b Pouvoir protecteur d'un film formé par voltammétrie cyclique.....	113
IV.2.3 Discussions.....	116

IV.3 ELECTROPOLYMERISATION ET POUVOIR PROTECTEUR DU POLY-3-AMINO 1,2,4 TRIAZOLE.....	117
IV.3.1 Cinétique d'électropolymérisation.....	117
IV.3.1.1 Voltammétrie cyclique.....	117
IV.3.1.2. Mesures chronoampérométriques.....	119
IV.3.1.3 Mesures Gravimétriques.....	120
IV.3.2 Pouvoir protecteur du pATA sur la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M.....	123
IV.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	126
CHAPITRE V : Inhibition de la Corrosion du Cuivre en milieu NaCl 0,5M en presence d'ammoniac à pH 9,25	
V.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	129
V.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	131
V.2.1 La cinétique électrochimique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M en présence d'ammoniac à pH =9,25.....	131
V.2.1.1 Courbes intensité-potentiel.....	131
V.2.1.2 Mesures gravimétriques.....	134
V.2.2 Etude de la corrosion du cuivre et de son inhibition par le BITA dans une solution de NaCl 0,5M en présence d'ammoniac à pH= 9,25.....	136
V.2.2.1 Mesures gravimétriques.....	136
V.2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	138
V.2.2.2a Mesure en absence d'inhibiteur.....	138
V.2.2.2b Mesure en présence du bitriazole.....	140
V.2.2.2c Mesure en présence du 3-amino-1,2,4 triazole.....	144
V.3 DISCUSSIONS.....	148
V.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	149
CONCLUSION GENERALE.....	151

INTRODUCTION GENERALE

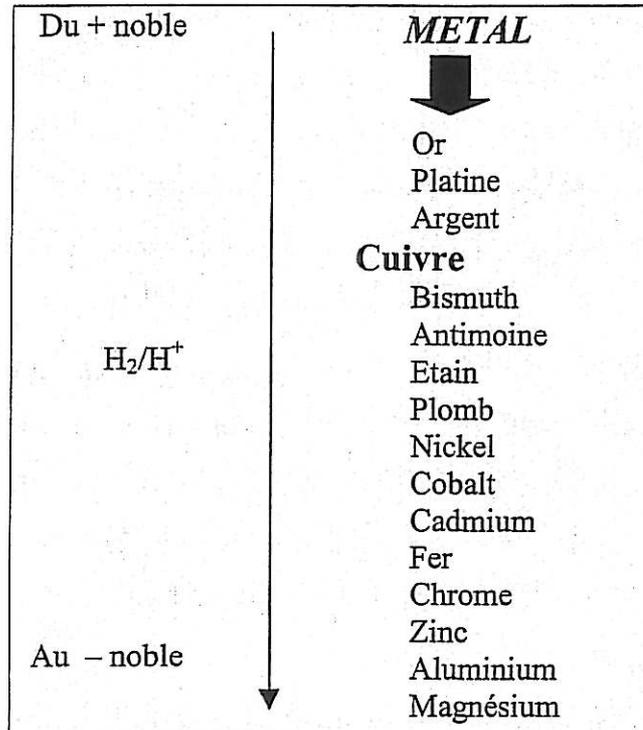
Personne n'ignore l'action néfaste des phénomènes de corrosion et d'usure. La corrosion des métaux est un problème majeur en raison de son caractère, en général, dérobé et insidieux. Ce phénomène qui désigne la détérioration d'un matériau par action chimique ou électrochimique de son milieu environnant est actuellement d'une importance technique et économique croissante du fait de l'installation d'équipements dont le fonctionnement dépend fortement de la corrosion. Elle devient donc un problème déterminant dans le domaine nucléaire, aérospatial et aussi dans l'industrie électronique, chimique et du bâtiment.

Cependant, la corrosion ne se distingue pas uniquement par ses enjeux techniques et économiques, mais aussi par sa complexité. En effet certains métaux, considérés normalement résistants à la corrosion, peuvent se dégrader facilement et d'une manière aiguë dans certaines conditions. Inversement, on peut rencontrer le cas aussi de certains métaux, présumés vulnérables, qui se comportent parfaitement dans des conditions spécifiques.

Comme tout autre phénomène, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine. Ceci provient du fait que, à l'exception des métaux nobles (Or, Platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minéral, oxydes, sulfures, sulfates, carbonates, silicates. Par différentes procédures métallurgiques, les métaux sont extraits de ces minéraux. Après exposition dans certaines conditions d'utilisation, sous l'action de l'eau, de l'oxygène, de radiations solaires, de variations de température et d'agents polluants, ces métaux se dégradent progressivement sous l'effet de la corrosion et se transforment par la suite en substances dont la composition est proche de celle des minéraux d'origine et donc thermodynamiquement plus stable [1-2]. Ainsi le fer se transforme en rouille proche de la limonite, le cuivre change en patine verte similaire à la brochantite.

D'une façon générale, les métaux et alliages possèdent des caractéristiques de résistance à la corrosion très différentes suivant leur nature. Il est donc possible de classer les différents métaux par ordre décroissant de sensibilité à la corrosion à l'aide des grandeurs thermodynamiques. Ainsi, une classification obtenue pour quelques métaux usuels est représentée sur le Tableau I-1. Ils sont classés par ordre décroissant de noblesse.

Tableau I-1 : Classification par degré de noblesse de quelques métaux usuels non passivés.



Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à la corrosion du cuivre, ce métal qui apparaît dans le haut de l'échelle du tableau I-1, est connu pour sa bonne résistance à la corrosion. En général, ce métal est largement utilisé pour des applications micro-électroniques grâce à ses conductivités thermique et électrique particulièrement élevées. Compte tenu de leur bonne résistance à la corrosion, le cuivre et ses alliages sont également utilisés soit pour véhiculer ou stocker divers liquides et gaz, soit comme tout ou partie d'installations industrielles.

D'une manière générale, l'association eau / cuivre est courante. Ainsi, le cuivre est constitutif des échangeurs thermiques, pompes, robinetteries, chaudières, chauffe-eau, batteries d'air conditionné, et canalisations de distributions sanitaires et de chauffage.

La résistance à la corrosion du cuivre en milieu aéré est due à la formation, à sa surface, d'un film protecteur. La nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Malgré cette propriété d'auto-protection, ce métal peut subir une dégradation dans différentes conditions en présence de polluants industriels, chlorures, sulfates, nitrates, ammoniac ou sous l'effet de champs électriques. Ceci provoque la mise hors service de certaines installations ainsi que la pollution de l'eau si le matériau est utilisé dans les canalisations.

Bien que la dégradation du cuivre par la corrosion soit moins importante par rapport à d'autres métaux, on ne peut pas ignorer ses conséquences. Ainsi, la recherche d'une technique de protection efficace s'impose. L'emploi d'inhibiteurs de corrosion comme le benzotriazole est largement répandu pour protéger le cuivre. Cependant, beaucoup d'inhibiteurs sont toxiques ou bien nocifs pour l'environnement. C'est pourquoi des inhibiteurs non toxiques ou moins nocifs à l'environnement (Environmentally friendly inhibitors) sont de plus en plus recherchés.

L'objectif de ce travail est d'étudier le mécanisme de la corrosion du cuivre en milieu neutre chloruré ainsi que le pouvoir inhibiteur de certains dérivés azoliques.

Un premier chapitre est consacré à la description des différentes méthodes, conditions et dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les quatre chapitres qui suivent. Nous précisons que les rappels bibliographiques sont donnés au début de chaque chapitre de telle sorte qu'ils soient en relation directe avec les résultats expérimentaux correspondants.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du comportement du cuivre en milieu aéré de NaCl 0,5M. Sa vitesse de corrosion est déterminée par différentes techniques expérimentales.

Dans le but de ralentir la vitesse de corrosion du cuivre dans divers milieux, nous avons utilisé des composés organiques capables d'agir comme inhibiteur ou de former des films polymères à caractère isolant et protecteur. L'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M par des molécules organiques fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'électropolymérisation de quelques inhibiteurs et à l'analyse du caractère protecteur de ces films polymères.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions l'effet sur le comportement du cuivre d'une augmentation de l'agressivité du milieu par l'ajout d'ammoniac. Enfin un mode de protection pouvant intervenir à l'échelle industrielle est proposé. Pour cette approche le cas du cuivre dans les condenseurs thermiques est considéré. Dans ce cas, l'ammoniac provient de la décomposition de l'hydrazine utilisé comme dégazeur chimique.

Ce travail se termine par une conclusion générale et des perspectives de l'étude.

CHAPITRE I

PRINCIPES DES METHODES, MATERIAUX, DISPOSITIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Notre étude a été menée à l'aide de différentes méthodes électrochimiques : la voltampérométrie donnant lieu au tracé des courbes intensité-potentiel, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microbalance à cristal de quartz. Ces dernières ont été accompagnées de quelques méthodes d'analyse de la surface comme le microscope électronique à balayage et la spectroscopie Raman.

La description des principes des différentes méthodes ainsi que les différentes procédures expérimentales font l'objet de ce chapitre.

I.1 METHODES ELECTROCHIMIQUES

Nous présentons dans cette partie les différentes méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail. Ces méthodes regroupent la mesure des paramètres suivants : le potentiel, le courant, l'impédance et la variation de masse de l'électrode.

I.1.1 Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie

Le courant qui traverse l'interface métal / électrolyte est enregistré en fonction du temps en imposant à l'électrode de travail un potentiel choisi à partir de la courbe de polarisation $I = f(E)$: c'est le principe de la chronoampérométrie.

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps en imposant à l'électrode de travail un courant constant. Lorsqu'on travaille dans les conditions du circuit ouvert ($I = 0$), le potentiel mesuré est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion dans le cas d'une électrode métallique. A l'aide des diagrammes de Pourbaix et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'évaluer le processus qui se déroule à la surface; corrosion, passivation (voir § II-1). En revanche, en chronoampérométrie le courant donne la vitesse de la réaction et la quantité de charge passée en solution après avoir intégrée la courbe obtenue.

I.1.2 Voltammétrie Cyclique et courbe Intensité – Potentiel

L'objectif principal de la voltammétrie est d'obtenir, pour une surtension imposée par une variation progressive de potentiel $E(t)$, une réponse en courant $I(t)$ du système étudié. La courbe obtenue s'appelle voltammogramme et elle renseigne par son analyse, sur les processus électrochimiques se déroulant à l'interface. Cette méthode permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique.

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 traverse l'interface électrolyte / électrode étudiée. La variation du potentiel imposé peut être linéaire, triangulaire ou cyclique comme le représente la figure suivante :

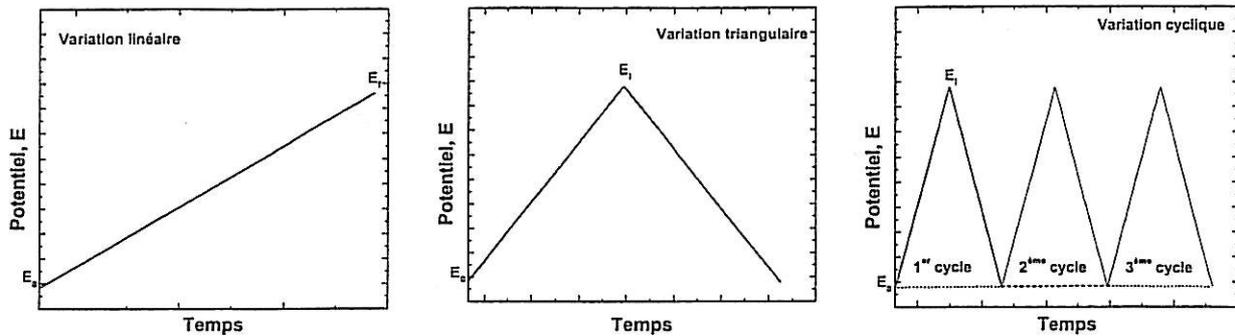


Figure I-1 : Variation du potentiel imposé en voltammétrie.

La voltammétrie cyclique consiste donc à balayer linéairement le potentiel de l'électrode de travail de façon triangulaire (figure I-1). Cette variation s'effectue entre une tension E_0 (potentiel initial) et une tension E_i (potentiel intermédiaire) suivie d'un retour au potentiel initial E_0 . Les potentiels initial et final sont alors identiques. Le choix des potentiels E_0 et E_i se fait de sorte à pouvoir encadrer le phénomène étudié. En fonction de l'information recherchée, un ou plusieurs cycles peuvent être tracés.

La voltammétrie cyclique a été utilisée dans ce travail pour étudier la cinétique d'électropolymérisation.

D'autre part, la voltammétrie à variation linéaire de potentiel a été utilisée pour évaluer la vitesse de corrosion du cuivre en absence et en présence de différents modes de protection. Les courbes enregistrées dans ce cas sont appelées *courbes courant-potentiel* pour les distinguer des voltamogrammes.

La vitesse de corrosion peut être évaluée à partir d'une courbe courant-potentiel en se basant sur un certain nombre d'hypothèses.

I.1.2.1 Extrapolation d'une courbe I-E : Loi de Tafel

Si la réaction est régie uniquement par l'énergie d'activation ou transfert de charge mono-électronique, elle suit une loi exponentielle en fonction du potentiel E (Loi de Tafel) :

$$I = I^0 \exp (bE) \quad (\text{I-1})$$

b est la constante de Tafel (V^{-1})

I^0 le courant correspondant à $E_i = 0$ par rapport à une électrode de référence quelconque.

Si on considère que les réactions anodiques et cathodiques suivent toutes les deux la loi de Tafel sans interaction réciproque, on peut écrire l'expression suivante pour le courant global :

$$I = I_a + I_c = I_a^\circ \exp(b_a E) + I_c^\circ \exp(b_c E) \quad (I-2)$$

I_c et b_c sont négatifs selon les recommandations de l'IUPAC

Au potentiel de corrosion, le courant global est nul :

$$I_{\text{corr}} = I_a^\circ \exp(b_a E_{\text{corr}}) = -I_c^\circ \exp(b_c E_{\text{corr}}) \quad (I-3)$$

Pour des potentiels très anodiques $I_a \gg I_c$, le courant global devient :

$$I_a = I_a^\circ \exp(b_a E) = I_a \exp(b_a \eta) \quad (I-4)$$

Où η représente une surtension = $E - E_{\text{corr}}$

De même pour des potentiels très cathodiques :

$$I_c = I_c^\circ \exp(b_c E) = -I_c \exp(b_c \eta) \quad (I-5)$$

On peut représenter les expressions I-4 et I-5 dans un plan $\log |I|$ en fonction de E par des droites appelées droites de Tafel. Les pentes de ces droites ou plutôt l'inverse (pentes de Tafel) s'exprime en volts par $2,3/b_a$ et $2,3/b_c$ respectivement, l'intersection de ces deux droites donne I_{corr} . Cette méthode est très simple dans la mesure où le système est régi par la cinétique d'activation pure. Cependant elle présente quelques inconvénients car l'hypothèse de base est trop simpliste, en particulier :

- En présence de chute ohmique, la courbe $\log |I| = f(E)$ ne présente plus une section droite pouvant être extrapolée.
- La valeur de la densité de courant de corrosion déterminée par cette technique correspond à une vitesse de corrosion instantanée.
- La technique ne rend compte que de l'étape la plus lente.
- E_{corr} déterminé avant le tracé de la courbe I-E et E_{corr} mesuré pendant le tracé sont différents, ceci peut être dû à l'interaction entre les processus anodique et cathodique.
- Si le processus est limité partiellement par la diffusion, cette méthode n'est plus applicable. (le système n'est plus régi uniquement par la cinétique d'activation)

Pour remédier à ces inconvénients, on a recours à la mesure de la résistance de polarisation.

I.1.2.2 Méthode de mesure de la Résistance de Polarisation

A partir de l'équation I-2 au voisinage du potentiel de corrosion, on peut écrire :

$$I = I_{\text{corr}} [\exp(b_a \eta) - \exp(b_c \eta)] \quad (I-6)$$

La pente de la courbe I-E ($\Delta I/\Delta E$) représente l'inverse de la résistance de polarisation R_p .

$$\Delta I = I_{\text{corr}} [b_a \exp(b_a \eta) - b_c \exp(b_c \eta)] \Delta E \quad (\text{I-7})$$

Au potentiel de corrosion, $\eta=0$ et on a :

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = I_{\text{corr}} (b_a - b_c) = \frac{1}{R_p} \quad (\text{I-8})$$

En posant : $B = \frac{1}{b_a - b_c}$

On aura l'expression du courant de corrosion en fonction de la résistance de polarisation :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{I-9})$$

Cette méthode a été établie empiriquement par Wagner et Traud en 1938 et Stern et Geary en ont donné un support théorique, on l'appelle souvent la méthode de Stern. Elle est très largement utilisée dans la pratique grâce à sa simplicité, elle permet l'évaluation directe de la vitesse de corrosion si les différentes hypothèses explicitées ci-dessus sont justifiées. Cependant, elle peut présenter quelques inconvénients et ainsi la valeur de R_p mesurée ne correspond pas exactement à sa valeur théorique. En effet, la contribution de la résistance de l'électrolyte R_e est l'une des sources d'erreur. Ainsi, dans un milieu peu conducteur ($R_e \gg R_p$) ou dans le cas d'un matériau qui se corrode très vite ($R_p \ll R_p'$), la vitesse de corrosion est alors nettement sous-évaluée. La pente de la courbe courant-tension expérimentale R_p' correspond à :

$$R_p' = R_p + R_e \quad (\text{I-10})$$

D'autre part, cette méthode suppose que les aires anodiques et cathodiques sont indépendantes du potentiel (l'hypothèse conduisant à l'équation I-2). Cette hypothèse n'est pas toujours justifiée comme le met en évidence la mesure de l'impédance électrochimique en faisant intervenir des constantes de temps de relaxation. Dans ce cas, il faut utiliser la résistance de transfert de charge au lieu de la résistance de polarisation [3]. La microbalance électrochimique à cristal de quartz (MECQ) permet, en revanche, une mesure directe de la vitesse de corrosion.

I.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques stationnaires que nous avons décrites précédemment ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus interfacial lorsque les processus élémentaires se déroulent

en série. L'emploi des techniques non stationnaires permet de mettre en évidence l'ensemble des processus élémentaires intervenant dans le processus global que subit l'interface métal / électrolyte.

Parmi ces techniques non stationnaires, on décrit dans ce travail l'impédance électrochimique (ac). Grâce à cette technique, on peut identifier les différentes étapes mises en jeu lors d'un phénomène interfacial (transfert de charge, corrosion, diffusion,.....). Ainsi, chaque type de processus réactionnel est identifié par sa constante de temps $\tau = RC$ ou $\tau = L/R$ [4].

I.1.3.1 Principe de la technique

Le principe de cette technique consiste à superposer à la fonction stationnaire choisie une perturbation sinusoïdale de faible amplitude afin d'opérer dans des conditions de linéarité [5-6]. La mesure d'impédance électrochimique en un point de fonctionnement I d'une courbe I-E stationnaire de coordonnées (E_p, I_p) s'effectue soit en superposant à E_p une tension sinusoïdale de très faible amplitude (mode potentiostatique) soit en superposant à I_p un courant sinusoïdal de très faible amplitude (mode galvanostatique) :

- *En mode potentiostatique* : $E(t) = E_p + \Delta E(t)$

La perturbation en potentiel est sous la forme : $\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t)$

avec ω est la pulsation en rad s^{-1}

La réponse en courant du système sera aussi sinusoïdale avec la même fréquence et un déphasage φ : $\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$. Le schéma suivant représente les signaux $E(t)$ et $I(t)$:

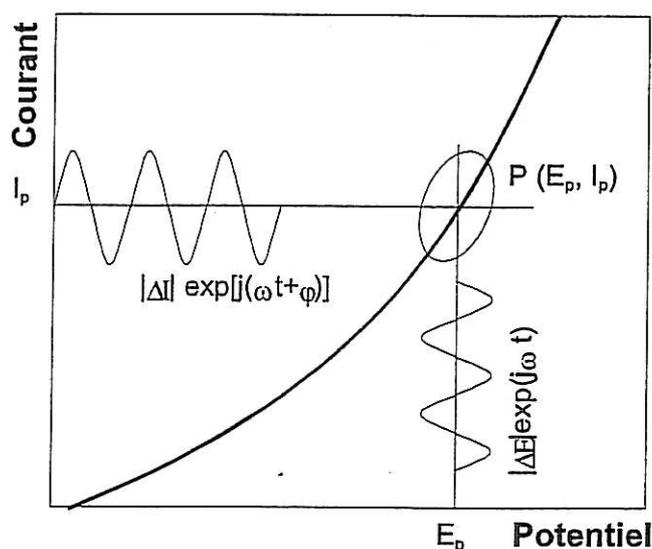


Figure I-2 : Schéma représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

- *En mode galvanostatique* : $I(t) = I_p + \Delta I(t)$

La perturbation en courant est sous la forme : $\Delta I(t) = |\Delta I| \sin \omega t$

La réponse en potentiel du système est sous la forme : $\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t + \varphi)$

Le choix du mode de régulation (galvanostatique ou potentiostatique) dépend du système électrochimique à étudier et notamment de la forme de sa courbe intensité-potentiel. Dans ce travail, nous avons employé le mode galvanostatique au courant global nul qui correspond au potentiel de corrosion du système et aussi en mode potentiostatique pour des potentiels différents du potentiel du circuit ouvert.

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

$$Z(f) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = |Z| \exp(j \varphi) = |Z| [\cos \varphi + j \sin \varphi] \quad (\text{I-11})$$

Z peut s'écrire aussi sous la forme : $Z = R + jG$

R et G désignent respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance et sont exprimées en Ω ou $\Omega \text{ cm}^2$ (par rapport à la surface apparente géométrique de l'électrode de travail).

Deux représentations graphiques sont possibles pour l'impédance. La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part, et le déphasage 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 R et G . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist. En électrochimie, les composantes imaginaires négatives sont placées vers le haut sur l'axe des ordonnées. Dans ce travail, nous avons choisi cette seconde représentation.

La figure suivante présente un exemple de diagramme d'impédance présentant un système électrochimique dans lequel le processus de diffusion détermine la vitesse globale de la réaction (modèle de Randles).

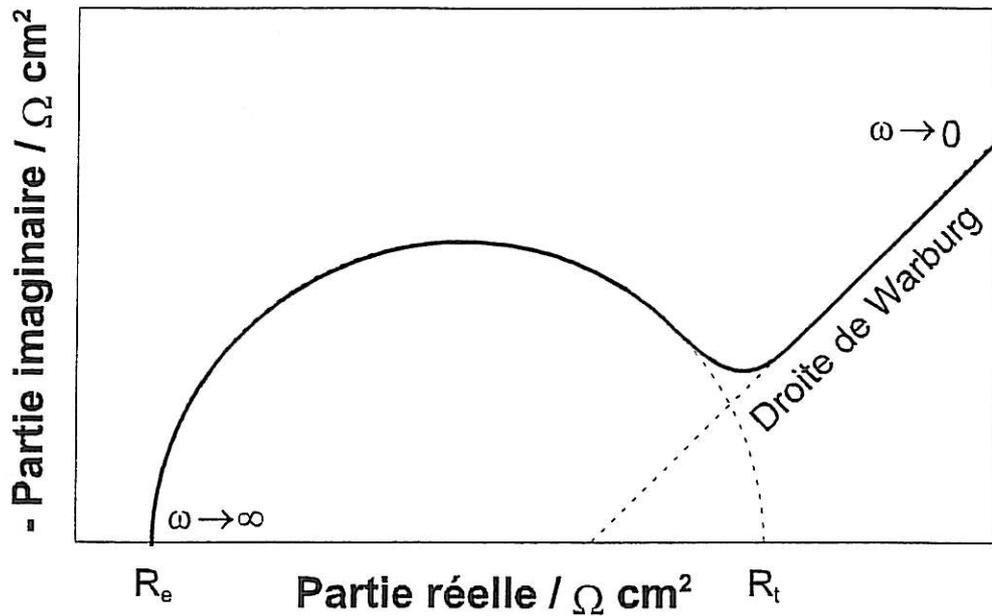


Figure I-3 : Exemple d'un diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist.

- Aux fréquences élevées, le phénomène de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche est représenté par un demi-cercle dont le diamètre correspond à la valeur de la résistance de transfert de charge R_t .
- Aux moyennes et basses fréquences, une droite de pente 45° , appelée droite de Warburg caractérise le processus de transport de matière (épaisseur de la couche de diffusion infinie).

La limite à hautes fréquences en grandeur réelle permet de définir la résistance d'électrolyte R_e . La limite à basses fréquences donne accès à la résistance de polarisation R_p .

Pour la diffusion de type Nernst (épaisseur finie de la couche de diffusion), l'interface métal / électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent suivant :

Où τ_d est la constante de temps de diffusion défini par : $\tau_d = \delta^2/D$ où D est le coefficient de diffusion et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. R_d est le diamètre de la boucle de diffusion.

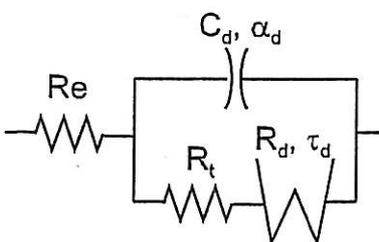


Figure I-4 : Circuit électrique équivalent utilisé pour simuler les résultats de SIE.

$$W = 0,739 R_d \sqrt{1.83 + j \omega \tau_d / (1 + j \omega \tau_d)}$$

D'une façon générale, la mesure d'impédance nous permet de déterminer les éléments suivants : 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 .

Dans certains cas, l'impédance électrochimique est identique à la seule résistance de transfert de charge R_t , donc R_t s'identifie à R_p . Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle de diamètre R_t .

I.1.3.2 Montage expérimental

Dans notre travail, nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux pour mesurer l'impédance électrochimique. Le premier dispositif est représenté sur la figure I-5, il comporte :

- La cellule électrochimique classique à trois électrodes.
- Le potentiostat-galvanostat (Solartron SI 1286 ou 1287) pour contrôler le potentiel ou le courant de l'électrode de travail.
- L'analyseur de fonction de transfert (AFT), (Solartron 1250 ou 1254) composé d'un générateur qui envoie une perturbation sinusoïdale au potentiostat et d'un analyseur qui calcule la fonction de transfert $\Delta E(t) / \Delta I(t)$.
- Un oscilloscope qui permet de contrôler visuellement les deux signaux.
- Un micro-ordinateur qui permet la gestion et l'exploitation de l'expérience avec un logiciel Fracom développé à l'UPR 15.

Le second dispositif met en œuvre un équipement Gamry, modèle FAS1, qui permet de mesurer des impédance très élevées (de l'ordre du $\text{tera}\Omega$). Les fichiers résultats ainsi obtenus sont transformés en format Fracom pour le traitement des données.

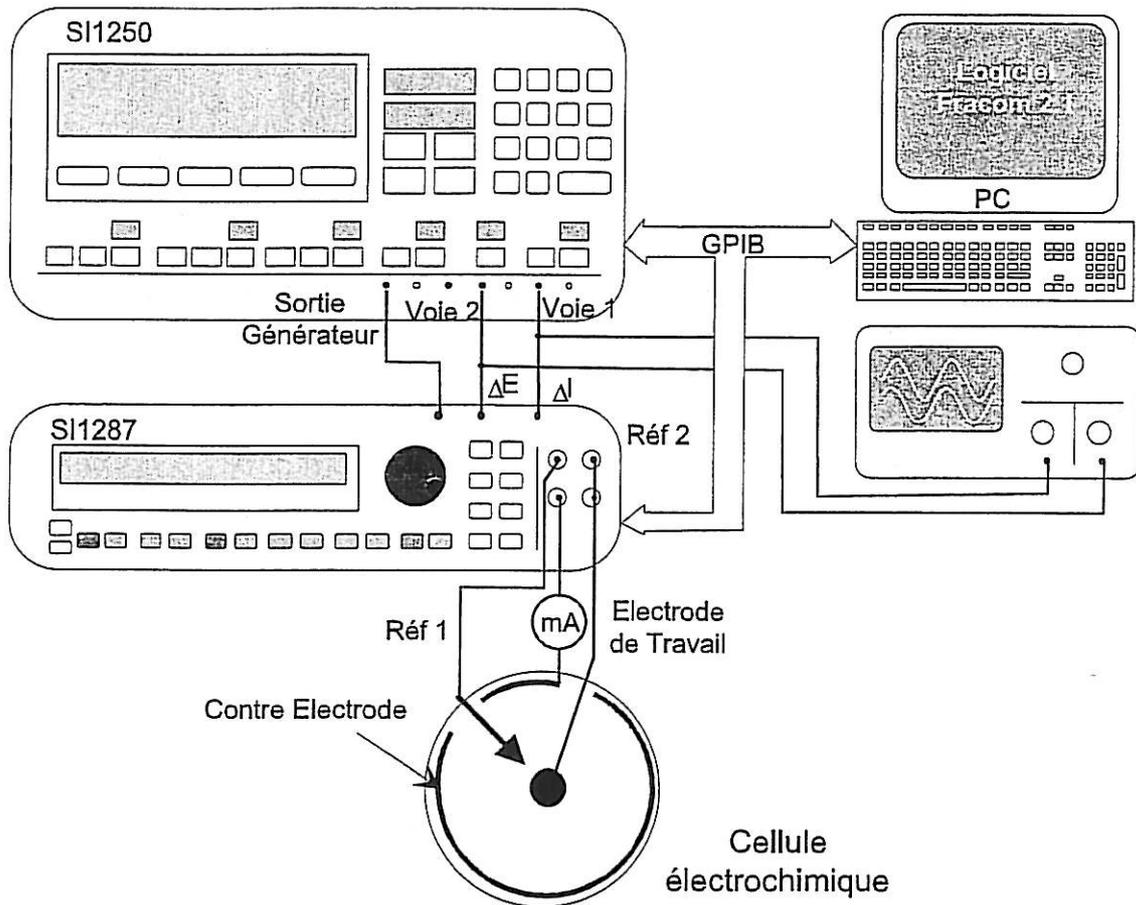


Figure I-5 : Montage expérimental Utilisé pour les mesures d'impédance, de voltammétrie et de chronoampérométrie.

I.1.3.3 Traitement des données par la méthode de simplexe

Le traitement des diagrammes d'impédance obtenus a été effectué en majeure partie par la technique du Simplexe. Le programme Simplexe est écrit en langage FORTRAN, il permet un lissage par une méthode apparentée à celle des moindres carrés d'une série de données (x^i, y_{exp}^i) . X^i correspond aux valeurs imposées que l'on fait varier (la fréquence dans notre étude) et les Y_{exp}^i sont les valeurs mesurées (ici les parties réelles et imaginaires de Z). Soit $y^i = f(x^i, p_1, \dots, p_s)$ une fonction qui décrit le comportement interfacial avec des paramètres sous forme vectorielle à s dimensions (p_1, \dots, p_s) , on peut calculer Y théorique (y^i_t) pour chaque X^i . Le meilleur ajustement sera alors celui qui permettra l'écart le plus faible entre Y expérimental (y^i_{exp}) et Y calculé (y^i_t) sur l'ensemble des points.

$$y_t^i = f(x^i; p_1 \dots p)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{y_t - y_{\text{exp}}}{w_i} \right]^2 \quad (\text{I-12})$$

w_i est la pondération pour chaque point expérimental. On peut définir 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 (Solartron - FRA) est d'environ 1% du module pour chaque point expérimental, il conviendra de définir w_i par :

$$w_i = 0.01 \cdot |Z_i|; |Z_i| = \sqrt{Re^2 + Im^2} \quad (\text{I-13})$$

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 pour lequel χ^2 est minimum.

La stratégie de Nelder et Mead utilise la méthode dite de "down-hill", c'est-à-dire dans le vecteur à 's' dimensions, on cherche l'azimut où la pente est la plus grande (en valeur absolue). Le calcul quant à lui utilise un vecteur de 's+1' dimensions (d'où le nom de simplexe). Parmi ces vecteurs, il y en a un qui donne le χ^2 minimum et l'autre le maximum. On élimine le vecteur qui donne χ^2 maximal et on cherche un nouveau vecteur qui donne χ^2 plus petit, de façon itérative.

Bien que le calcul aboutisse 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, il n'assure pas que le minimum trouvé soit le vrai minimum (qu'on appelle en général minimum global).

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 trouvé par la première séquence de calcul (une série d'itérations) en modifiant p_i dans un large domaine. C'est ce que nous appelons l'étape d'expansion.

Dans l'étape d'expansion, on changera les valeurs des variables p_i , une à une dans un large domaine.

Donc avant de commencer une nouvelle séquence de calcul de simplexe, le programme effectue une évaluation préalable avec des valeurs de p autour de la valeur centrale $p_{i,0}$ définies par :

$$p_j = p_{j,0} \pm \Delta p_j * 2^i ; i = -4, -3, -2, \dots, 2, 3 \quad (\text{I-14})$$

On peut constater que le programme utilise un pas serré autour de la valeur centrale pour aller jusqu'à huit fois Δp . Ce Δp est le 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 expansions si les valeurs initiales de p sont assez proches de l'ensemble recherché.

I.1.4 Mesures gravimétriques par la microbalance électrochimique 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 relativement 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 au Japon par Nomura [7] qui a étudié la dissolution d'une électrode d'argent en milieu aqueux. Les premières applications touchant à l'électrochimie (MECQ) ont été publiées simultanément par Kanazawa et Bruckenstein [8-9].

Cette technique se révèle être un outil de mesure très performant dans l'étude des processus de corrosion et de son inhibition [10] ou d'élaboration des dépôts [11]. Cette technique a été améliorée et développée au laboratoire UPR15 du CNRS par l'équipe de C. Gabrielli [12] pour l'adapter en milieu liquide dans l'étude des interfaces électrochimiques.

I.1.4.1 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 [13].

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

L'effet piézo-électrique inverse intervient lorsqu'un champ électrique appliqué entre les deux faces d'un cristal 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 [14]. En 1918, Nicholson utilise le quartz pour la première fois comme circuit électrique (Résonateur). Ce qui a permis des avancées dans le domaine des 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. 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 à la fréquence de résonance dépendant de la masse déposée à sa surface (ou enlevée de celle-ci) et des interactions avec l'électrolyte.

Sauerbrey [15] 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, Δf , de fréquence suivant la relation :

$$\Delta f = -K_{th} \cdot \Delta m \quad (I-15)$$

$$K_{th} = \frac{2f_0^2}{s(dv)^{0.5}} \quad (I-16)$$

Δf : variation de la fréquence du quartz due au dépôt (Hz).

Δm : variation de masse (g cm⁻²)

K_{th} : coefficient de sensibilité théorique (Hz cm² g⁻¹).

f_0 : fréquence de résonance initiale du quartz (Hz).

s : surface active du quartz (cm²)

d : densité du quartz (g cm^{-3})

v : vitesse de l'onde ultrasonore traversant la lame de quartz (cm s^{-1})

Pour une fréquence nominale f_0 de 6MHz, K_{th} vaut $82\text{Hz } \mu\text{g}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Dans la pratique, la microbalance doit être étalonnée car la valeur du coefficient expérimental peut différer de la valeur du coefficient théorique. Cette calibration s'effectue à l'aide d'un dépôt d'argent ou de cuivre [12] obtenu par voie électrochimique. En supposant que le rendement faradique 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 fournit la variation de la fréquence expérimentale Δf . Le coefficient de sensibilité expérimental K_{ex} s'obtient alors à partir de ce

$$\text{rapport : } K_{ex} = \frac{-\Delta f}{\Delta m}$$

Dans notre cas, nous avons calculé ce coefficient à partir d'un dépôt électrochimique de cuivre. Selon la série des électrodes de quartz étudiées, ce coefficient est différent.

Cette méthode a été utilisée pour mesurer les variations de masse sur le quartz et évaluer ainsi soit l'épaisseur du film élaboré, soit la vitesse de corrosion lorsqu'il s'agit d'une dissolution.

Pour ce dernier cas de figure, le courant de corrosion est calculé à partir de la loi de Faraday :

$$v = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{MI}{ZF} \quad (\text{I-17})$$

v : est la vitesse de corrosion en g/s

Δm : perte de masse en g

M : masse atomique du métal

Z : valence de dissolution

F : constante de Faraday (96500 Coulombs)

I : courant de dissolution en A

I.1.4.2 Montage expérimental de la microbalance électrochimique à cristal de quartz (MECQ)

Les quartz utilisés dans cette étude, fournis par la société COPELEC, présentent une fréquence de résonance fondamentale de 6MHz (coupe AT). Ces lames de quartz présentent une géométrie plane et circulaire. Des couches d'or sont élaborées sur chacune des faces du quartz par évaporation sous vide. Leur épaisseur est de 200nm. Une fine couche de chrome (1-5nm) 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, et d'autre part, l'une d'elles sert d'électrode de travail pour des applications électrochimiques. Un schéma de lame est présenté sur la figure I-6 :

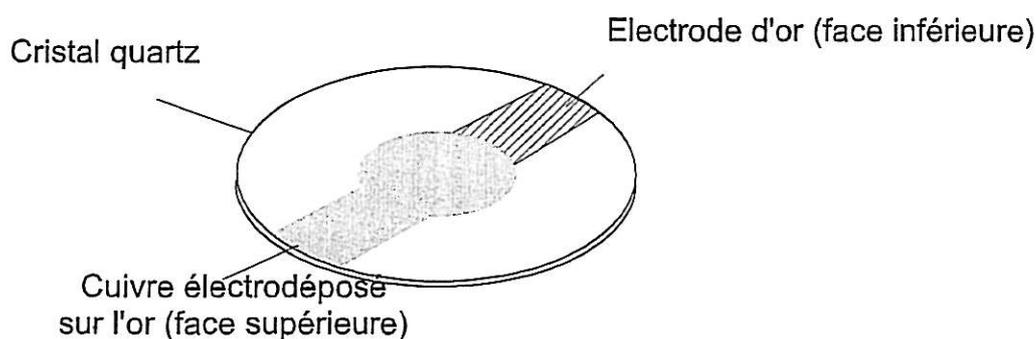


Figure I-6 : Schéma représentant une électrode de quartz.

Le quartz est ensuite monté sur un support en résine époxy recouvert de pistes de cuivre afin de pouvoir le connecter à un circuit électronique d'oscillation. Les contacts électriques entre les électrodes et les pistes de cuivre sont réalisés à l'aide d'une laque d'argent. L'électrode d'or située sur la face supérieure est en contact avec le milieu électrolytique, elle est recouverte du métal que l'on souhaite étudier (cuivre dans notre cas).

L'autre électrode est isolée de l'électrolyte avec une mastic silicone. Le schéma de l'électrode de quartz montée sur le support est représenté sur la figure I-7 :

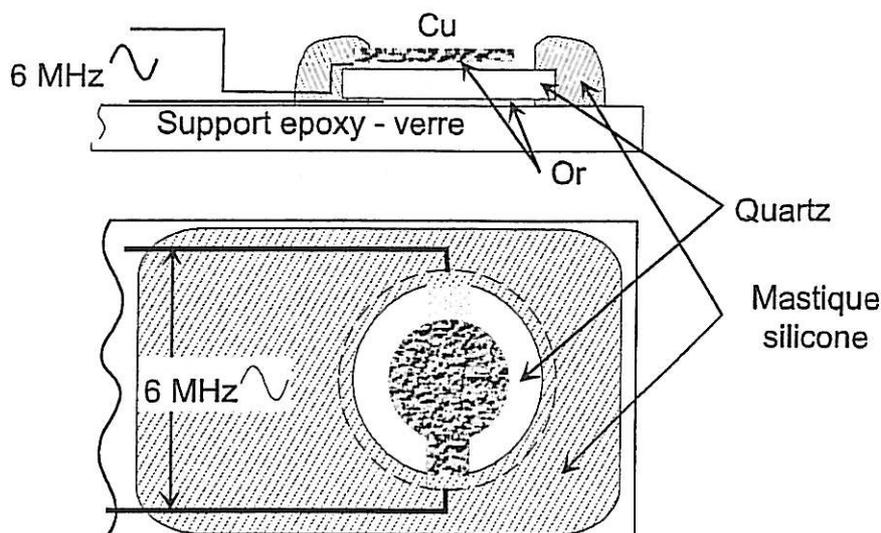


Figure I-7 : Electrode de quartz montée sur son support.

L'oscillateur sur lequel est connecté le quartz, a été conçu au laboratoire et permet de lire directement la fréquence d'oscillation grâce à un fréquencemètre (FLUKE, compteur universel PM6685). Le système est relié à un Potentiostat-Galvanostat (SOTELEM), un générateur de rampe modèle FG.206B, un multimètre (Keithley 2000) et un micro-ordinateur. Le logiciel Frqm, développé au laboratoire, permet de piloter le fréquencemètre et le voltmètre. Il réalise en outre l'acquisition des données.

La cellule électrochimique comporte trois électrodes : une électrode de référence, une contre électrode et une électrode de travail constituée par l'électrode de cristal de quartz. Ce montage expérimental est présenté sur la figure I-8 :

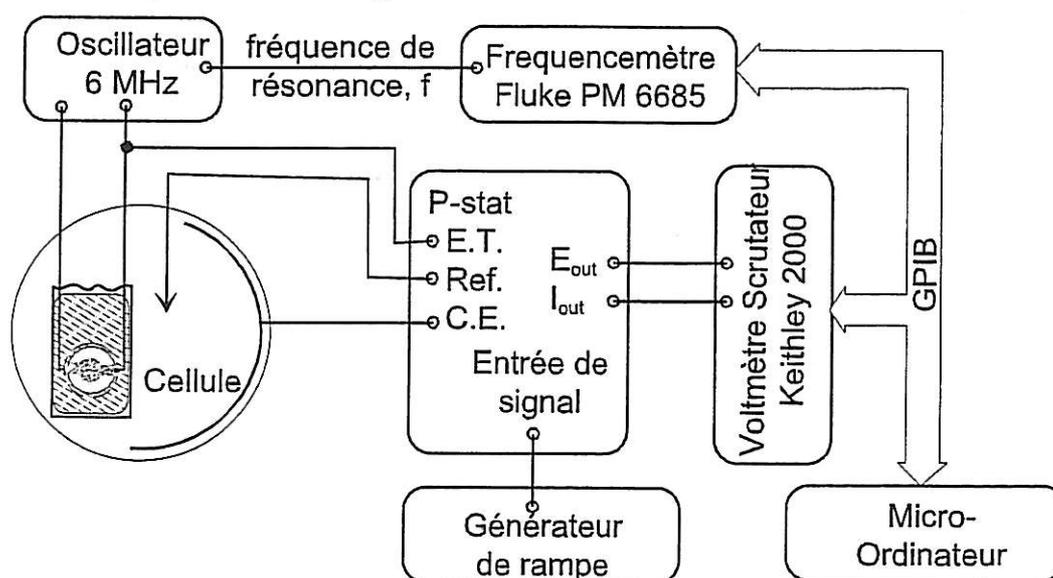


Figure I-8 : Montage expérimental utilisé pour les mesures gravimétriques couplées aux mesures électrochimiques.

I.2 METHODES D'ANALYSES DE SURFACE

I.2.1 Microscope électronique à balayage

La morphologie de l'électrode dans les différentes conditions a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans notre laboratoire, on utilise un microscope électronique numérique S 440 de LEICA avec filament de tungstène. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur 486 DX. Des moteurs pas-à-pas assurent les déplacements suivant les axes X, Y et Z. Les observations peuvent être effectuées à partir des électrons secondaires ou rétrodiffusés.

I.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimiques 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 [16]. Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau [17]. Cette technique donne la possibilité d'analyses in situ en solution aqueuse.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Raman de marque DILOR modèle OMARS89 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 avec en particulier une Raie verte (= 514,5 nm) dont on fait varier la puissance de 5 mW à 100 mW et l'autre un laser hélium-néon Spectra-Physics modèle 127 avec une raie rouge (= 632,8 nm) dont on fait varier la puissance de 3 mW à 35 mW au cours des analyses ex situ et in situ. Le faisceau est focalisé, à un diamètre d'environ 1 μ m, sur un échantillon grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusé. Des objectifs de grossissement 10, 50, 80 ou 100 peuvent être utilisés.

I.3 CELLULE ELECTROCHIMIQUE

Nous avons utilisé une cellule classique à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode. La figure I-9 représente le schéma de la cellule utilisée :

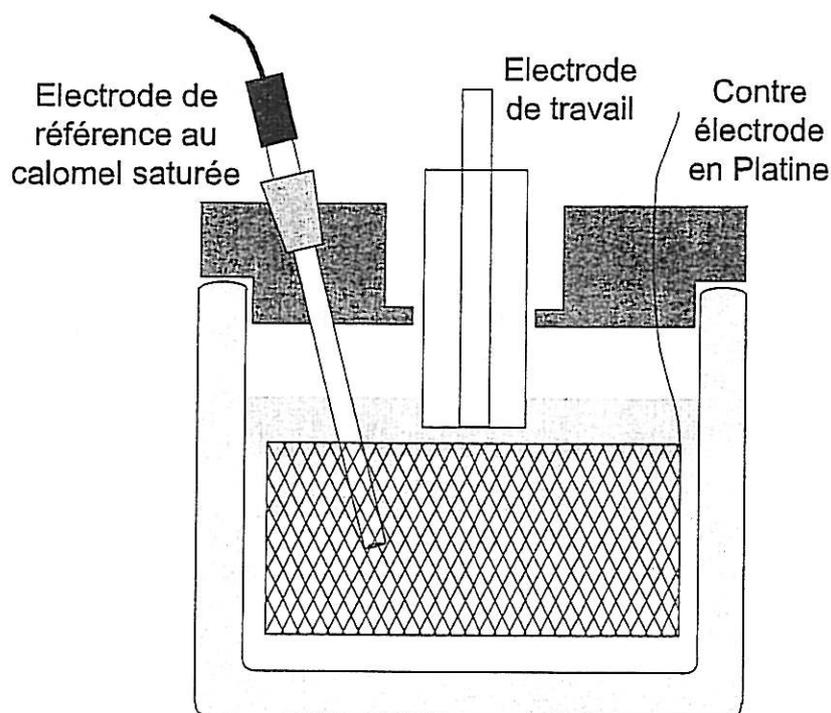


Figure I-9 : cellule électrochimique à trois électrodes.

I.3.1 Electrodes

- Electrode de travail : Nous avons utilisé deux types d'électrodes, l'électrode de cuivre électrodéposé pour les mesures gravimétriques et le cuivre massif pour le reste des mesures. L'électrode de cuivre massif est préparée à partir d'un barreau cylindrique de cuivre (Goodfellow) de 5 mm de diamètre. Nous avons appliqué une peinture cataphorétique sur la partie latérale du cylindre afin d'éviter toute infiltration d'électrolyte. Le cylindre revêtu est enrobé dans une résine epoxy à deux composants (Buhler). l'ensemble est ensuite usiné pour donner un disque de cuivre de $\text{Ø}5$, entouré d'un anneau extérieur en résine de $\text{Ø}18,5$. Avant chaque expérience, l'électrode est polie au papier abrasif jusqu'à un grade N°1200, puis à l'alumine sur un drap. Après nettoyage aux ultrasons dans l'acétone, l'électrode est rincée à l'eau permutée, séchée à l'air comprimé et transférée directement dans la cellule électrochimique. Pour les mesures gravimétriques par la microbalance à cristal de quartz, nous avons utilisé l'électrode en quartz décrite précédemment. Sur cette électrode, nous avons électrodéposé du cuivre sur la couche d'or à partir d'une solution CuSO_4 0,5M + H_2SO_4 0,5M en imposant à l'électrode de travail un courant cathodique de 24mA cm^{-2} pendant six minutes. L'épaisseur du cuivre obtenu est de $4\mu\text{m}$.

- Contre électrode : Une toile de platine qui entoure la paroi cylindrique de la cellule d'électrolyse en verre constitue la contre électrode. Sa superficie est élevée pour que la chute ohmique soit localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail améliorant ainsi la reproductibilité des mesures.
- Electrode de référence : Une électrode au calomel saturée en KCl est utilisé comme électrode de référence. Tous les potentiels indiqués dans ce travail sont donnés par rapport à cette électrode.

I.3.2 Solutions

Deux solutions ont été utilisées : la solution pour la préparation de dépôt de films polymères et la solution pour effectuer les tests de corrosion.

I.3.2.1 Solution d'électropolymérisation

Nous avons élaboré des films polymères sur le substrat de cuivre par oxydation anodique de deux composés organiques de formules suivantes (a) et (b) :

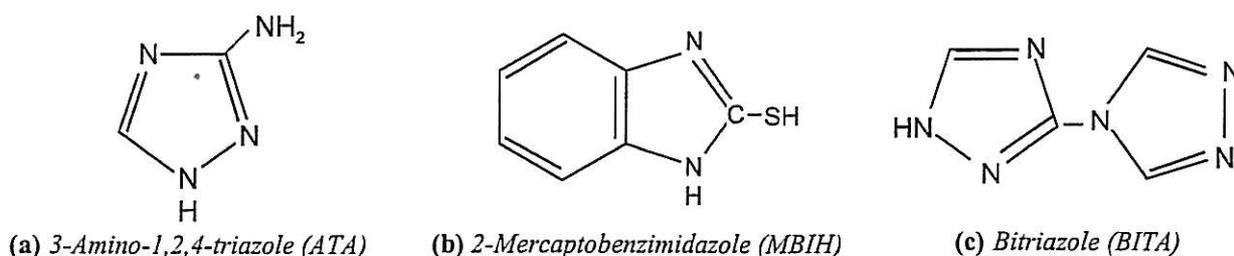


Figure I-10 : Formes développées des molécules organiques étudiées.

L'oxydation de ces deux monomères a été réalisée dans la solution suivante : NaOH 0,1M (qualité pour analyse SDS en pastille) dissous dans l'alcool méthylique (99,9%, Carlo Erba). Les monomères (97%, Fluka) sont ajoutés à des concentrations de 0,2M. La basicité de la solution permet de former un film électriquement plus résistant et de limiter également la dissolution anodique du cuivre pendant l'électropolymérisation par formation de films d'oxyde protecteur.

L'électropolymérisation par polarisation anodique a été réalisée par deux méthodes, soit par polarisation à un potentiel constant pendant trente minutes, soit par un balayage cyclique de potentiel. Dans les deux cas, l'échantillon est rincé après la formation du film polymère avec de l'eau permutée, il est ensuite traité thermiquement durant une heure ou 30 mn respectivement à une température de 150°C pour le cuivre massif et 100°C pour le cuivre

électrodéposé sur le quartz. Cette procédure augmente de façon significative l'impédance mesurée. Pendant ce chauffage, la réticulation peut se poursuivre, ce qui contribue à diminuer la porosité du film. Ensuite, l'échantillon est transféré dans le milieu agressif pour tester sa résistance à la corrosion.

I.3.2.2 Essai de corrosion

La solution utilisée dans cette étude est une solution aqueuse de NaCl 0,5M (qualité analyse, Carlo Erba). La solution est à la température ambiante et en équilibre thermodynamique avec l'air. Dans ce milieu, nous avons comparé l'effet protecteur du film électropolymérisé à celui de l'inhibiteur ajouté directement en solution à différentes concentrations. En plus des deux molécules utilisées en électropolymérisation, nous avons testé une nouvelle molécule (c), le bitriazole. Dans le dernier chapitre, dans le même milieu agressif NaCl 0,5M, on augmente l'agressivité du milieu en ajoutant l'ammoniac à pH 9,25. Les mesures permettent d'évaluer la vitesse de corrosion du cuivre en absence et en présence d'inhibiteurs.

I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Pourbaix, « Leçons de corrosion électrochimique », Ed Cebelcor (1975)
- [2] I. Prigogine and R. Defay, « Thermodynamique chimique », Desoer, Liège (1950).
- [3] H. Takenouti, Thèse d'Université, « Utilisation des mesures d'impédance Faradique à l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion du fer et de son inhibition » Paris VI, 1972.
- [4] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam ; Corros. Sci., **15** (1975) 155.
- [5] C. Gabrielli ; Thèse de doctorat d'état, « Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer » Paris 1973 n° A. O. 8060.
- [6] M. Keddam ; Thèse de Doctorat 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.
- [7] T. Nomura, O. Hattera, Analytica Chimica Acta, **115** (1980), 323.
- [8] R. Schumacher, G. Borges, K. K. Kanazawa, Surf. Sci., **163** (1985) L621.
- [9] S. Bruckenstein, S. S. Swathirajan, Electrochim. Acta, **30** (1985) 851.
- [10] H. Cachet, M. Froment, F. Zenia, J. Electrochem. Soc., **142** (1996) 442.
- [11] O. Melroy, K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, D. A. Buttry, Langmuir, **2** (1986) 697.
- [12] C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi, J. Electrochem. Soc. **142** (1991) 2658.
- [13] P et J. Curie, CR Acad. Sci., Paris, T. VII, **294** (1880).
- [14] P. Langevin, Oeuvre Scientifique, **538** CNRS (1950).
- [15] G. Sauerbrey, Z. Phys, **155** (1955) 206.
- [16] C. V. Raman, Indian J. Phys. **2** (1928) 387.
- [17] D. David, R. Caplain, A. Hugot Le Goff, « Méthodes usuelles de caractérisations des surfaces », Ed. Eyrolles, 1998.

CHAPITRE II

COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE LA CORROSION DU CUIVRE EN
MILIEU NaCl 0,5M

QUELQUES PROPRIETES DU CUIVRE

Avec l'or, le cuivre est le seul métal nettement coloré. sa couleur naturelle est rose saumon, mais il apparaît souvent rouge par suite de son oxydation superficielle, cette couleur est recherchée en décoration. Ce métal possède de bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Parmi ses caractéristiques essentielles, il est bon conducteur de l'électricité. Il est également le métal usuel conduisant le mieux la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz : chauffe-eau, radiateurs de véhicules, condenseurs...

Il se caractérise aussi par sa bonne résistance à la corrosion, il n'est pas attaqué par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques. Le cuivre est souvent allié avec d'autres métaux pour améliorer sa résistance contre l'agressivité de l'eau de mer.

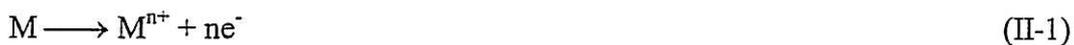
La famille du cuivre et de ses alliages dispose également d'une bonne soudabilité, d'excellentes capacités d'usinabilité, de malléabilité et de plasticité.

Ces propriétés leur valent de nombreuses applications que ce soit dans le domaine électronique, électrique, décoration, etc...

II.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

La corrosion électrochimique d'un métal en solution résulte d'une réaction d'oxydo-réduction entre le métal et un oxydant présent dans la solution. Elle peut se présenter sous différentes formes.

Dans la première, le métal est oxydé en une forme soluble (cation métallique par exemple), et se dissout alors en solution. Ce type de corrosion conduit à la dégradation continue des installations métalliques. Ainsi les deux réactions qui se produisent sont :



Dans la deuxième, il y a formation d'un composé insoluble, oxydes par exemple, ainsi une réaction supplémentaire de formation d'oxydes se produit :

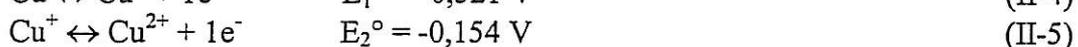


Il faut distinguer deux cas :

- Le composé insoluble forme une couche protectrice et adhérente à la surface du métal empêchant la dissolution ultérieure de celui-ci: c'est le phénomène de passivation.
- Le composé insoluble n'adhère pas au métal et sa formation provoque des phénomènes d'obstruction dans les installations fonctionnant en circuit fermé.

Dans le cas du cuivre par exemple, deux oxydes sont susceptibles de se former : l'oxyde cuivrique CuO et l'oxyde cuivreux Cu_2O , plus au moins hydratés, qui protège le substrat de son environnement.

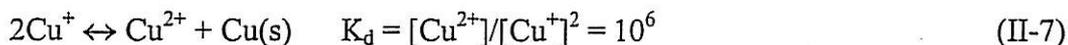
L'apparition de phénomènes de corrosion est en relation étroite avec la formation et la stabilité de ce film. Dès que ce film est détruit (ou ne se forme pas), le cuivre se corrode, soit de manière générale, soit de façon localisée (piqûres, crevasses, fissures,...). Lorsque le cuivre se corrode en milieu aqueux, il se dissout anodiquement pour donner des ions Cu^+ et Cu^{2+} selon les équilibres suivants :



Le potentiel E relatif à ces deux systèmes est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+] = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad (\text{II-6})$$

La comparaison des potentiels des équilibres 4 et 5 indique que Cu^+ doit se dismuter selon :



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

Ainsi, les seules espèces stables sont Cu^{2+} et Cu métal auxquelles correspond l'équilibre suivant :



Dans des conditions thermodynamiques particulières, il est également possible d'obtenir l'ion Cu^{3+} dont le potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Cu}^{3+} / \text{Cu}^{2+}$ est de 2,3V [1,2].

Les diagrammes Potentiel-pH, tracés à partir des données thermodynamiques à l'équilibre, permettent de distinguer différents domaines correspondant à divers comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion : passage en solution du métal, éventuelle passivation quand il est sous forme de précipité (hydroxyde ou oxyde), immunité quand il est sous forme métallique $\text{Cu}(0)$ [3].

Le diagramme le plus communément employé pour le cuivre est celui de Pourbaix du système $\text{Cu-H}_2\text{O}$ [4]. D'après Pourbaix (Fig II-1), le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante. Le potentiel d'oxydoréduction du couple Cu/Cu^+ est plus positif que celui du couple H^+/H_2 dans un large domaine de pH.

C'est la présence d'oxygène dissous qui augmente suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise donc la corrosion. En effet, le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus positif que celui du couple Cu/Cu^+ . Donc, les réactions suivantes auront lieu :



Dans ce cas, l'espèce stable est l'ion Cu^+ en milieu acide et Cu_2O en milieu neutre. La formation de la couche d'oxyde (I) ralentit le phénomène de corrosion, ce film d'oxyde peut être donc qualifié de film 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 [5,6]. Ce deuxième oxyde ne se forme que sur une couche de Cu_2O d'épaisseur suffisante.

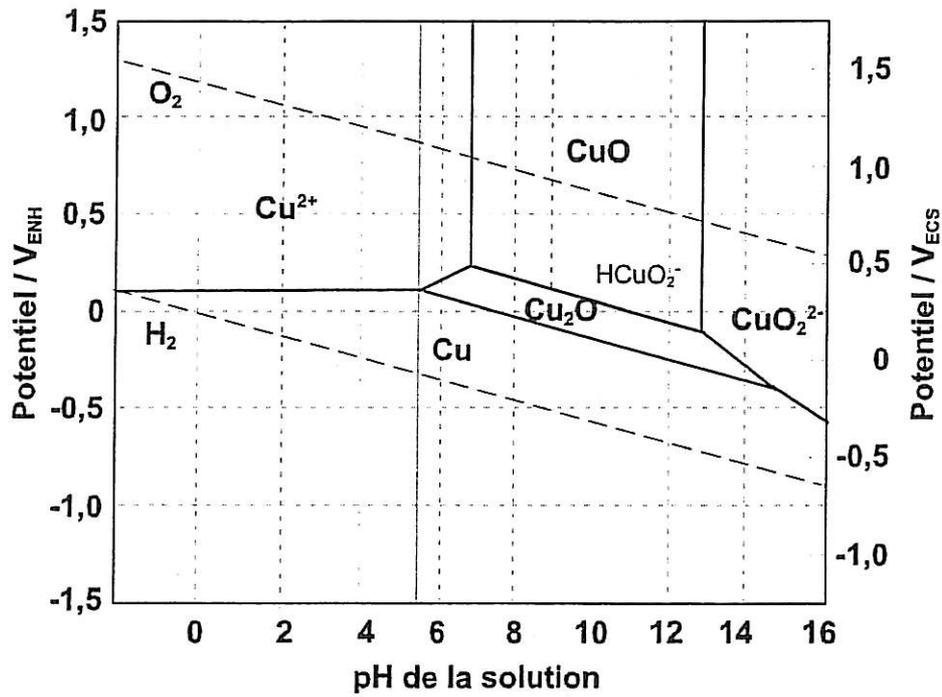


Figure II-1 : Diagramme de Pourbaix du système Cu / H₂O à 25°.

Les films d'oxyde de cuivre présentent une certaine stabilité sauf en présence d'agent complexant comme les chlorures ou l'ammoniac. Dans ce chapitre, on s'intéresse au système Cu-H₂O en présence des chlorures dont les diagrammes E-pH ont été tracés par Bianchi [7] (Fig II-2).

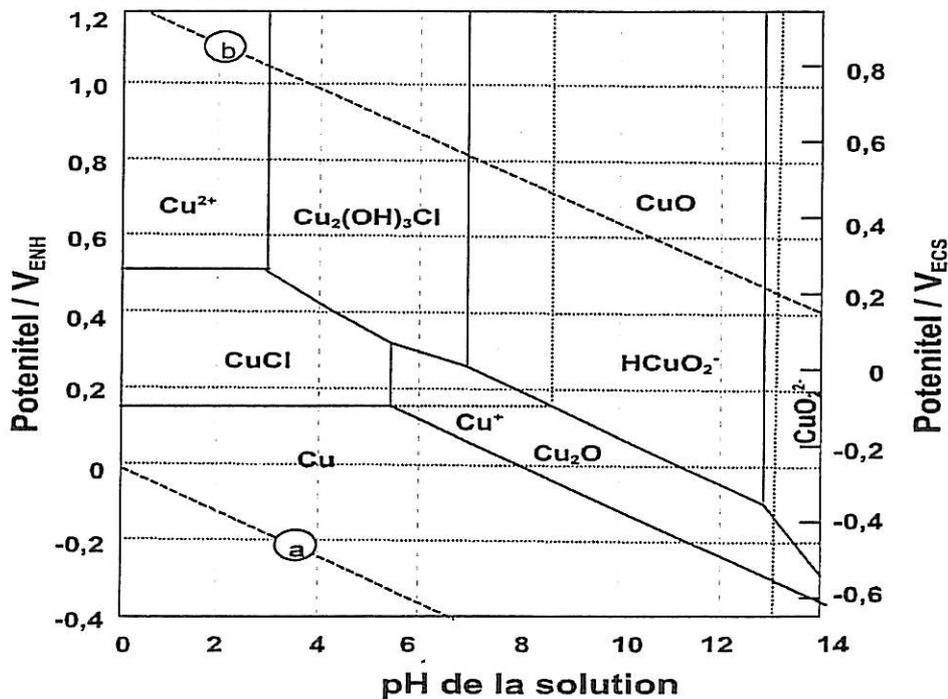


Figure II-2 : Diagramme de Bianchi du système Cu / H₂O en présence des chlorures à 25°.

En comparant les diagrammes de la figure II-1 et II-2, on constate que la présence de Cl^- augmente la stabilité des ions Cu^+ en solution. La formation du complexe CuCl_2^- déstabilise le développement des oxydes de cuivre. La résistance à la corrosion du cuivre devient donc faible en milieu acide et augmente en milieu alcalin par la formation de Cu_2O , CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

La dissolution du cuivre en milieu acide chloruré a été largement étudiée. Cependant, il a été démontré qu'en présence de chlorure, le pH n'influence pas le mécanisme de dissolution [8]. Par conséquent, les mécanismes proposés sont valables en milieu neutre et acide.

Dans ce milieu, le cuivre se dissout anodiquement en cuivre mono et bivalent. La première dissolution fait intervenir, sur la courbe I-E, un domaine de dissolution active suivi d'un plateau de courant i_L , les deux parties de la courbe sont contrôlées par le transport de matière. Après ce plateau, le courant croît de nouveau et le cuivre se dissout dans cette région en cuivre bivalent.

En se limitant au domaine de potentiel correspondant à la dissolution du cuivre en cuivre monovalent, il a été constaté que lorsque la concentration en chlorure est inférieure à 1M, cette dissolution conduit à la formation de CuCl_2^- [9]. Dans le domaine proche du potentiel de corrosion, le courant est partiellement limité par le transport de matière [9,10].

D'après Baccarella et al. [11] qui ont travaillé en milieu acide chloruré, la dissolution du cuivre est contrôlée par la diffusion de CuCl_2^- soluble vers la solution selon le mécanisme suivant :



$(\text{CuCl}_2)_i$ représente la concentration de CuCl_2^- à l'interface métal / électrolyte.

$(\text{CuCl}_2)_s$ représente la concentration de CuCl_2^- en solution.

En appliquant l'équation de Nernst à l'étape (11), on trouve :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{CuCl}_2^-]_i}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (\text{II-13})$$

$$[\text{CuCl}_2^-]_i = [\text{Cl}^-]^2 \exp \frac{F}{RT} (E - E^\circ) \quad (\text{II-14})$$

En appliquant la première loi de Fick, on obtient :

$$i = \frac{nFD[\text{CuCl}_2^-]_i}{\delta} \quad (\text{II-15})$$

$$i = \frac{nFD}{\delta} [Cl^-]^2 \exp \frac{F(E-E^0)}{RT} \quad (II-16)$$

n : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction, dans ce cas $n = 1$.

D : coefficient de diffusion de $CuCl_2^-$ en cm^2/s .

δ : Epaisseur de la couche de diffusion en cm.

Tribollet et Newman [12] considèrent la même réaction globale (II-11), mais ils écrivent l'équation générale de la cinétique différemment, le courant est donné par l'expression suivante :

$$\frac{i}{F} = \frac{k_a [Cl^-]^2 \exp \frac{\alpha FE}{RT}}{1 + \frac{\delta}{D} k_c \exp \frac{-(1-\alpha) FE}{RT}} \quad (II-17)$$

Cependant, la plupart des auteurs, se mettent d'accord sur un mécanisme à deux étapes en considérant le $CuCl$ adsorbé insoluble [9,13-17].



En considérant la réaction II-18 rapide, Moreau et al. [14] ainsi que Lee et Nobe [9] écrivent au quasi-équilibre :

$$\frac{i}{F} = \frac{\frac{k_1 k_2}{k_1} [Cl^-]^2 \exp \frac{FE}{RT}}{1 + \frac{\delta}{D} k_2} \quad (II-20)$$

Pour des faibles densités de courant, Deslouis et al. [13] posent les hypothèses suivantes :

- La première étape n'est pas un pseudo-équilibre.
- Le recouvrement de la surface (θ) par $CuCl$ est faible.
- Le transport de masse est dû uniquement à $CuCl_2^-$.

En se basant sur ces trois hypothèses, ils ont donné l'expression du courant suivante :

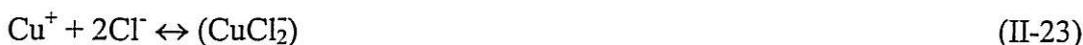
$$\frac{F}{i} = \frac{1}{k_1 [Cl^-] \exp \frac{\alpha FE}{RT}} + \frac{k_1 \exp \frac{-FE}{RT}}{k_1 k_2 [Cl^-]^2} + \frac{k_1 k_2 \delta \exp \frac{-FE}{RT}}{k_1 k_2 [Cl^-]^2 D} \quad (II-21)$$

Cette équation montre que le courant dépend de la concentration en chlorure, du potentiel et de la vitesse de rotation de l'électrode.

Cundwell [17] part de ces mêmes hypothèses et confirme ces résultats.

Pour trancher sur la nature de l'espèce qui diffuse, Deslouis et al. [18] montrent par des mesures d'impédance ElectroHydroDynamique (EHD) que le nombre de Schmidt ($Sc=v/D$) est égal à 2000 pour des densités de courant faible comprises entre 5 et $150\mu A$. Ils ont conclu que le transport de masse est dû uniquement au $CuCl_2^-$. Pour des densités élevées, Smyrl [19] obtient par des mesures d'impédance EHD un nombre de Schmidt égale à 1500, ces valeurs ne permettent pas d'exclure l'existence d'un gradient de concentration de Cl^- , le nombre de Schmidt de Cl^- est environ 500 [20].

Smyrl propose un autre mécanisme [19], il considère que le cuivre se dissout d'abord en cuivre monovalent et les ions cuivreux ainsi formés se complexent avec les ions chlorures pour donner $CuCl_2^-$:



La constante d'équilibre de la réaction (II-23) est :

$$K_c = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 6,96 \cdot 10^4 \quad (II-24)$$

En combinant l'équation de la cinétique de la réaction (II-22) et les équations (II-15) et (II-24), Smyrl obtient l'expression du courant suivante :

$$\frac{i}{F} = \frac{k_a \exp \alpha_a \frac{FE}{RT}}{1 + \frac{K_c \delta}{k_a [Cl^-]^2 D} \exp -\alpha_c \frac{FE}{RT}} \quad (II-25)$$

En résumé, le cuivre se dissout en milieu chloruré pour donner le $CuCl_2^-$ que ce soit en une seule étape ou en deux étapes.

Au dessous du plateau, c'est-à-dire au voisinage du potentiel de corrosion, on a un faible recouvrement de la surface par $CuCl$ insoluble et le transport de masse est dû uniquement au $CuCl_2^-$ sans contribution de Cl^- .

Même si le mécanisme de corrosion du cuivre en milieu chloruré est le même, la cinétique peut dépendre du pH comme l'indique l'équation II-9, il faut noter que lorsqu'on est en milieu neutre, le $CuCl_2^-$ subit ensuite une hydrolyse et reprécipite à la surface de l'électrode sous forme de Cu_2O [13]. Il faut noter aussi que la diversité des films d'oxydes de cuivre est d'une grande importance, leur nature dépend du milieu d'étude et du temps d'immersion. En présence de chlorure par exemple, on forme la paratacamite (hydroxychlorure de cuivre) [21]. En général, le premier oxyde qui se forme est l'oxyde de cuivre (I) qui peut se présenter sous

plusieurs formes [22-23]. En augmentant le temps d'immersion, on peut former le CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et d'autres oxydes.

Dans ce travail, on s'intéresse particulièrement à l'évaluation de la vitesse de corrosion du cuivre par différentes méthodes électrochimiques.

II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de comprendre le mécanisme de corrosion du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M (pH=5,5), nous avons réalisé cette étude basée sur l'utilisation de différentes techniques électrochimiques et d'analyses de surface. Ce chapitre est divisé en trois parties principales : dans la première, nous allons suivre l'évolution avec le temps du système cuivre / électrolyte au potentiel de circuit ouvert. Pendant cette période, nous mesurerons l'évolution du potentiel, de la masse et de l'impédance. Dans la deuxième partie, nous allons étudier le comportement du cuivre dans le domaine cathodique pour pouvoir identifier les différents oxydes susceptibles de se former à la surface de ce dernier. La dernière partie porte sur le comportement anodique du cuivre.

II.2.1 Comportement du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M sans agitation au potentiel du circuit ouvert

Avant d'étudier le comportement du cuivre dans NaCl 0,5M dans les domaines anodique et cathodique, il est intéressant de suivre son évolution au cours du temps au potentiel du circuit ouvert (son potentiel de corrosion). Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal, donc son évolution peut être un indicateur bien qu'indirect de phénomènes se déroulant à cette surface. Cette évolution est représentée par la figure II-3.

On note que le potentiel diminue pendant les premières heures d'immersion vers des valeurs plus négatives. Cette variation indique soit une augmentation du courant partiel anodique soit une diminution de courant partiel cathodique. Dans notre cas, cette variation est due soit à la formation de couches de produits de corrosion (oxydes, chlorures...) à la surface du cuivre qui ralentirait la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous, soit à la dissolution de l'oxyde de cuivre natif favorisant le processus anodique. Au-delà, le potentiel augmente vers des valeurs plus positives, ceci indique soit la prépondérance d'un ralentissement du processus de dissolution soit l'accélération du processus cathodique avec le temps, associée à l'augmentation de surface réelle, c'est-à-dire le siège du processus de réduction de l'oxygène dissous. Le diagramme de potentiel-pH présenté sur la figure II-2 montre que le potentiel de -0,1 V en solution neutre indique la formation de la couche de Cu_2O . Aussi pensons-nous que

l'évolution du potentiel observé au-delà d'une heure est due à la formation de la couche d'oxyde cuivreux.

Au-delà de 20 heures d'immersion, le potentiel de corrosion est presque stable, ceci peut être expliqué par le fait que la surface est totalement recouverte par une couche d'oxyde passivante (Cu_2O).

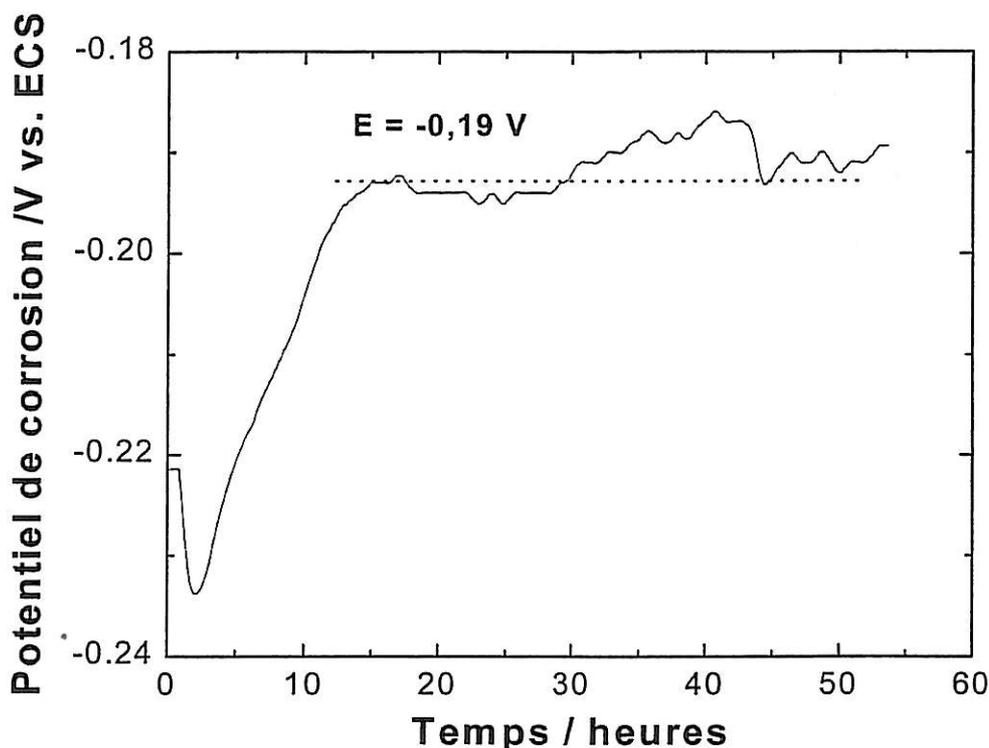


Figure II-3 : Evolution du potentiel de corrosion du cuivre en contact avec un milieu aéré de NaCl 0,5M.

La morphologie des couches de corrosion formées à la surface de cuivre a été observée à l'aide du microscope électronique à balayage. La figure II-4 montre l'état de surface du cuivre après attaque de corrosion durant son immersion dans NaCl 0,5M pendant 4 jours. Les photos a et b présentent deux agrandissements différents pour le même échantillon. La surface de l'électrode est recouverte de produits de corrosion avec la présence de piqûres, dues aux ions Cl^- , réparties le long des rayures formées par le polissage de la surface de l'échantillon.

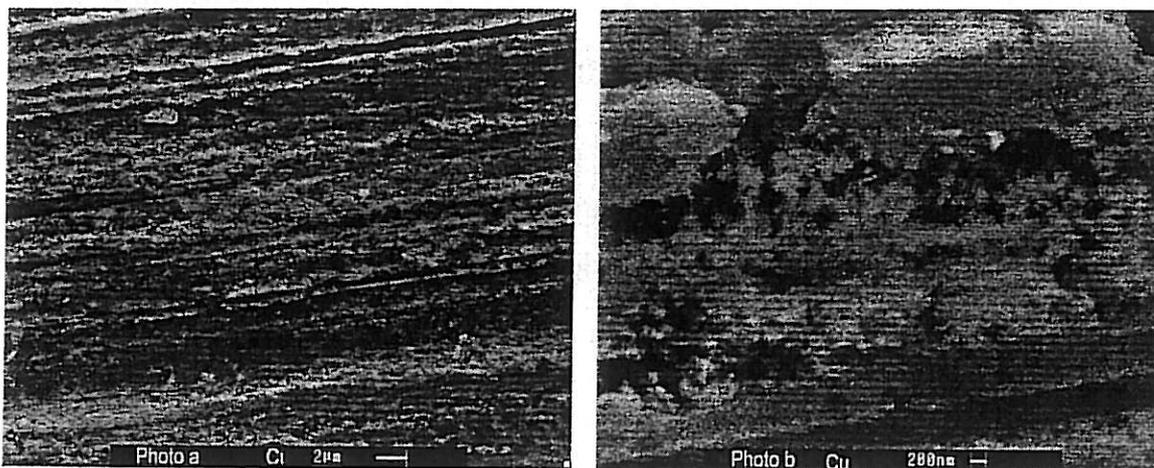


Figure II-4 : Observation MEB d'un échantillon de cuivre après quatre jours d'immersion dans NaCl 0,5M au potentiel de circuit ouvert.

II.2.1.1 Mesures gravimétriques

Cette étude est réalisée à l'aide de la microbalance à cristal de quartz sur du cuivre déposé électrolytiquement comme on l'a décrit dans le chapitre précédent. La figure II-5 représente la variation de la masse de l'électrode en fonction du temps au potentiel de circuit ouvert lors de son immersion dans une solution aérée de NaCl 0,5M.

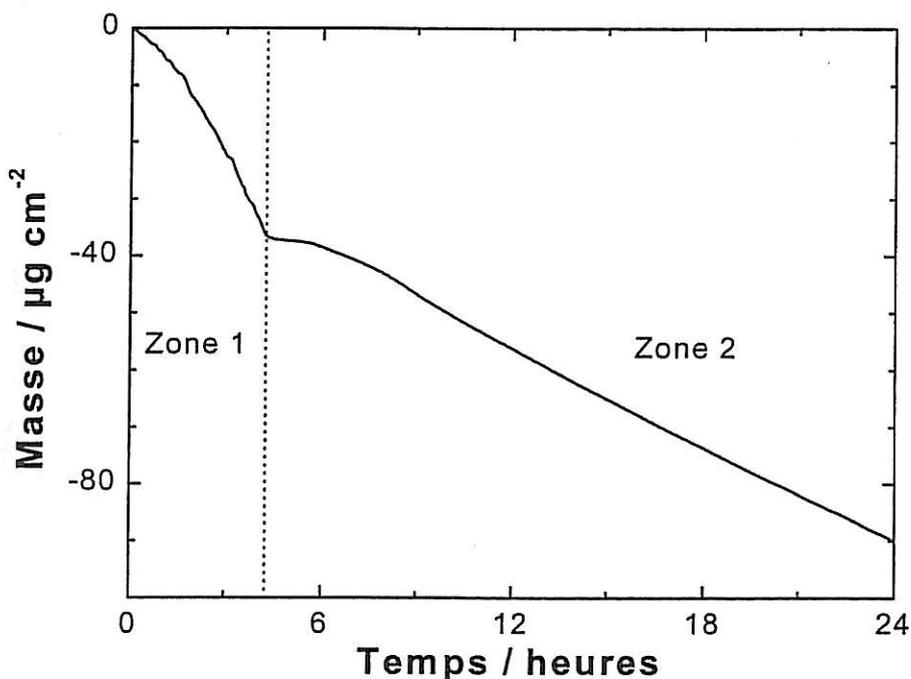


Figure II-5 : Evolution en fonction du temps de la masse de l'électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 0,5M au potentiel du circuit ouvert.

La masse décroît avec le temps de façon continue. C'est la dissolution du cuivre qui a lieu dans le milieu corrosif. On note clairement sur la figure que la décroissance présente deux

régions différentes. En supposant que l'électrode se dissout en cuivre monovalent, on peut calculer le courant de corrosion à partir de la loi de Faraday :

$$I_{\text{corr}} = \frac{F}{M_{\text{eq}}} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (\text{II-26})$$

Dans ce cas, M_{eq} est égale à 63,5 puisque le cuivre se dissout en Cu^+ . La figure II-6 représente l'évolution en fonction du temps du courant de corrosion calculé à partir des résultats de la figure II-5.

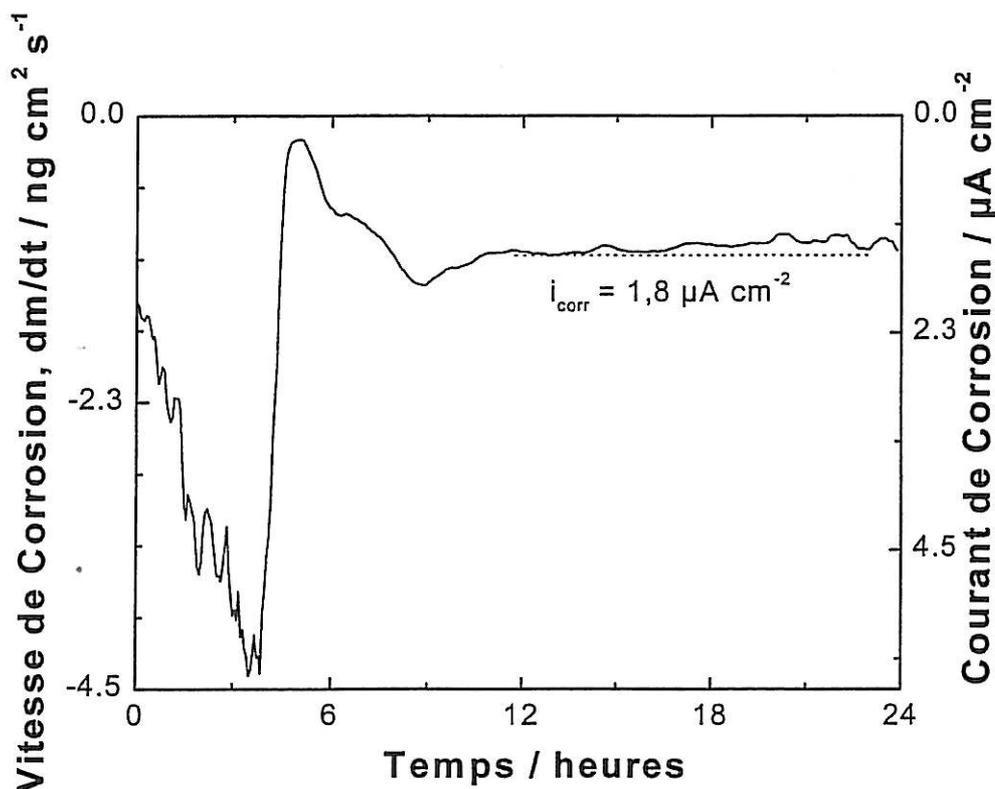


Figure II-6 : Evolution de la vitesse de corrosion dans NaCl 0,5 M calculée à partir des résultats de la figure II-5.

On note que la vitesse de perte de masse de l'électrode (dm/dt) croît avec le temps. Le courant de corrosion atteint sa valeur maximale de $5,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ à trois heures et demi d'immersion. La vitesse de corrosion diminue brutalement après, cette diminution peut correspondre à la formation de couches d'oxyde qui protègent le substrat contre la corrosion. Au bout de dix heures, la vitesse de corrosion atteint sa valeur stationnaire, la valeur de la densité de courant est de l'ordre de $1,8 \mu\text{A cm}^{-2}$, en terme de masse ceci correspond à une perte de $1,18 \text{ ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'état stationnaire indique que la surface du cuivre est totalement recouverte de produits de corrosion. Si l'on compare cette évolution avec celle du potentiel de corrosion (figure II-3), on note un accord entre les deux, puisque la variation du potentiel jusqu'à 3 heures d'immersion indique une accélération du processus anodique qu'on attribue ici, avec la

variation de masse, à la dissolution du cuivre plus rapide. Après 3 heures, la variation de potentiel indique un ralentissement du processus anodique qui se confirme par les mesures de la masse.

II.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour évaluer le courant de corrosion. Les spectres d'impédance sont obtenus au potentiel de circuit ouvert dans un domaine de fréquence variant de 10kHz à 10mHz.

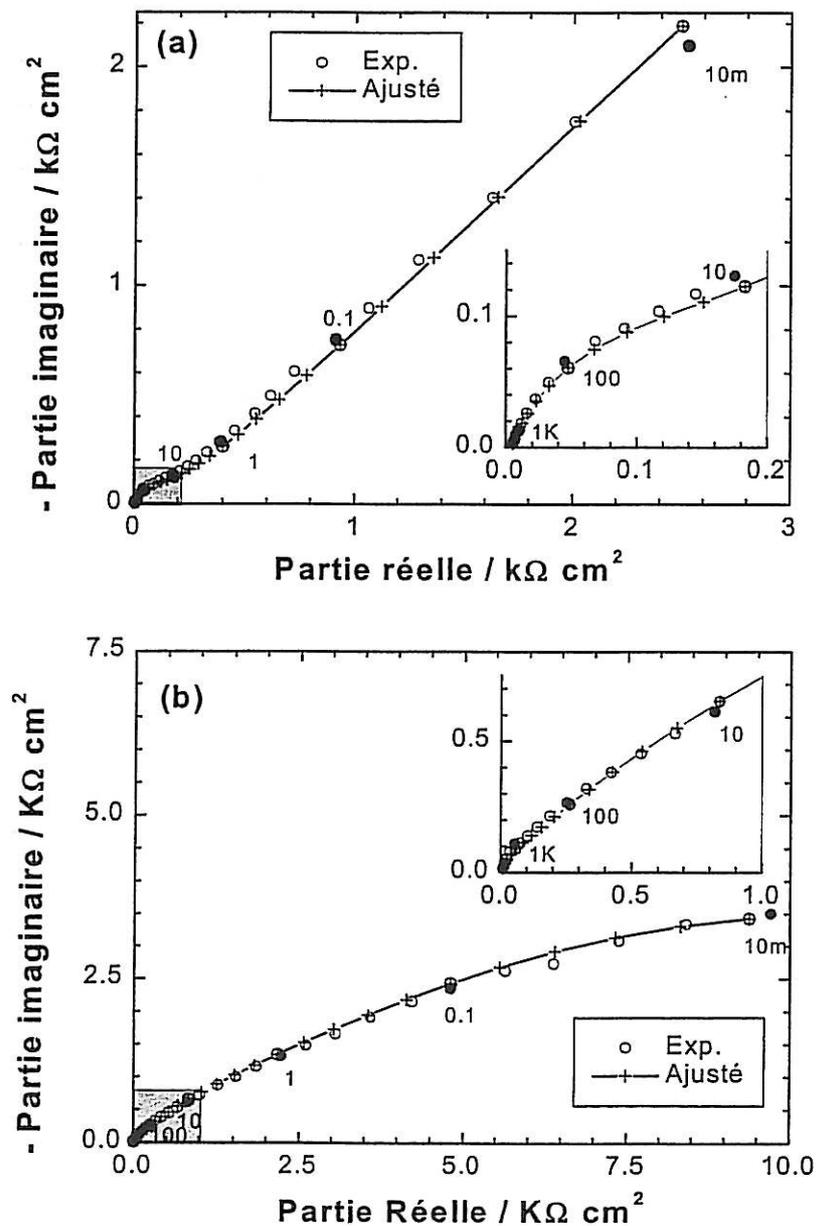


Figure II-7 : Diagrammes d'impédance durant la corrosion du cuivre obtenus au potentiel de circuit ouvert dans une solution aérée de NaCl 0,5 M. (a) 2h d'immersion. (b) 24h d'immersion (fréquence donnée en Hz).

La figure II-7 montre les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist d'une électrode de cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M après 2 et 24 heures d'immersion. La partie hautes fréquences de ces diagrammes est représentée sur la même figure avec une échelle agrandie.

Ces mesures montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquence examiné. Les diagrammes présentent deux boucles capacitives aux temps d'immersion courts. La boucle en hautes fréquences est reliée à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. La boucle en basses fréquences est liée au transport de matière. Ce comportement a été déjà observé par d'autres auteurs qui ont attribué le transport de matière à l'espèce CuCl_2^- selon les équilibres II-18 et II-19. Ce transport se fait à travers une couche poreuse de Cu_2O . Ainsi, nous avons utilisé le circuit électrique équivalent représenté sur la figure I-4 pour représenter ces diagrammes.

Après 6h d'immersion, les diagrammes présentent trois boucles capacitives. Même si les boucles ne sont pas bien distinctes pour certains résultats, trois constantes de temps ont été nécessaires pour représenter correctement les résultats expérimentaux. Le circuit électrique équivalent utilisé pour cet ajustement est représenté par la figure II-8.

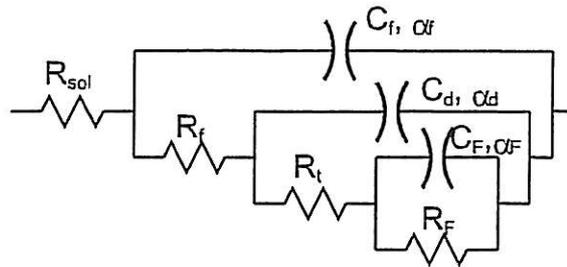


Figure II-8: Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance expérimentaux.

Comme les résultats expérimentaux révèlent des boucles aplaties, une dispersion de capacité type Cole-Cole a été utilisée avec un paramètre α . La fonction utilisée pour calculer une boucle capacitive peut être exprimée par :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j \omega R C)^\alpha} \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{II-27})$$

On a déterminé alors les dix paramètres correspondants aux trois boucles observées par la méthode de Simplexe. Le programme minimise la fonction χ^2 définie ci-dessous.

$$\chi^2 = \sum_1^{nf} \left\{ \left(\frac{Z(\omega_i)_{Re,c} - Z(\omega_i)_{Re,e}}{|Z(\omega_i)|_c} \right)^2 + \left(\frac{Z(\omega_i)_{Im,c} - Z(\omega_i)_{Im,e}}{|Z(\omega_i)|_c} \right)^2 \right\} \quad (\text{II-28})$$

$Z(\omega_i)_{Re}$, $Z(\omega_i)_{Im}$ et $|Z(\omega_i)|$ représentent respectivement, la partie réelle, la partie imaginaire et le module de l'impédance à la fréquence ω . Les indices c et e représentent l'impédance calculée et l'impédance expérimentale. Les éléments du circuit électrique équivalent sont attribués selon leurs valeurs de capacité :

R_{sol} : représente la résistance de l'électrolyte mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

C_f et R_f : correspondent à la capacité liée au diélectrique du film superficiel Cu_2O en parallèle avec la résistance du film R_f .

C_d et R_t : correspondent à la capacité de la double couche (C_d) en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_t). Cette résistance est directement liée à la vitesse de corrosion.

C_F et R_F : l'origine de cette boucle peut être lié à un processus Redox impliquant le produit de corrosion à la surface.

L'évolution avec le temps des résistances et des capacités déterminées par l'ajustement de paramètres est représentée par la figure II-9. Ces évolutions sont ensuite exprimées avec une fonction exponentielle de deux ou une seule constante de temps. Les résultats correspondant aux troisième couple R_F-C_F ne sont pas donnés car leur variation n'est pas liée directement à la vitesse de corrosion du cuivre.

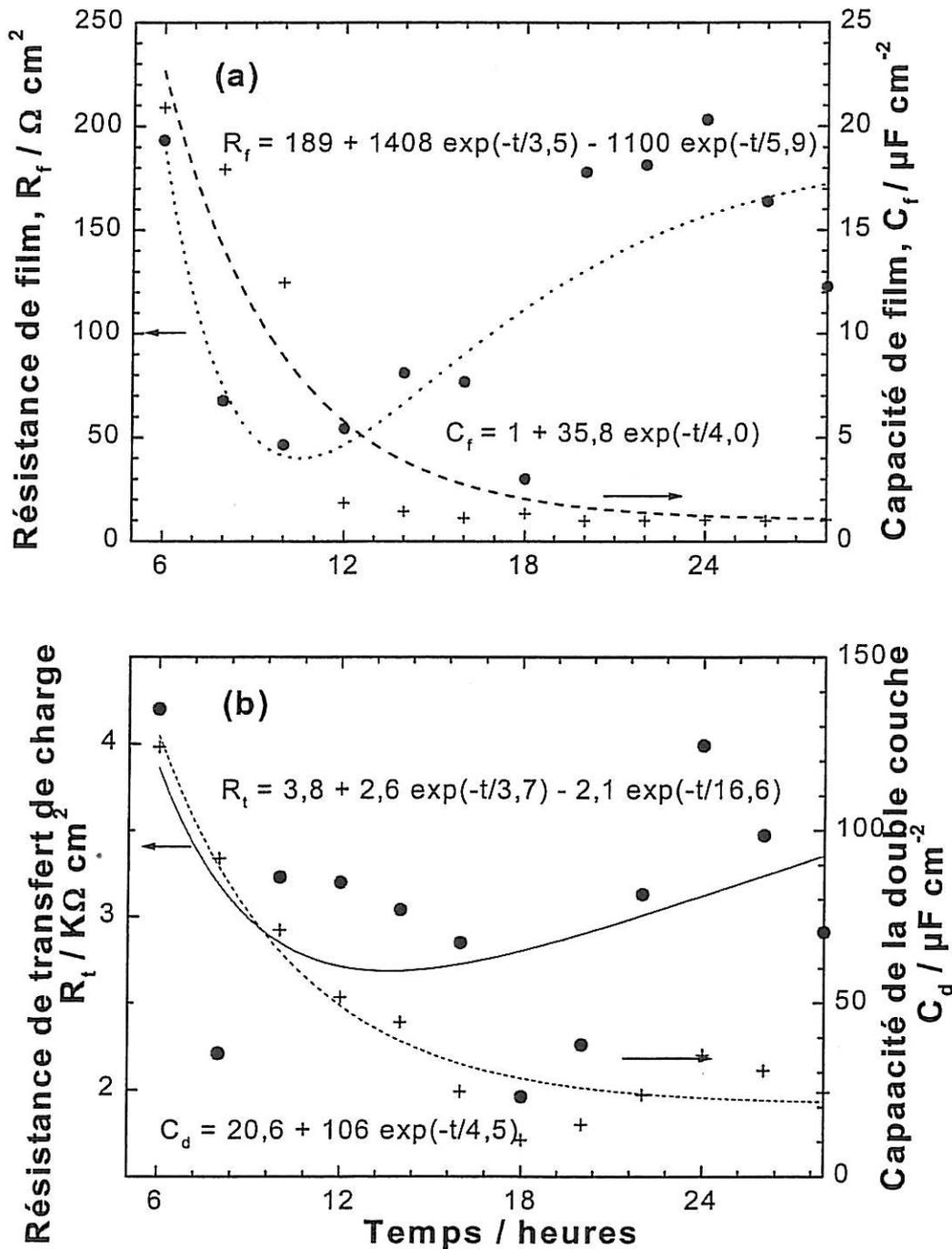


Figure II-9 : Evolution en fonction du temps des résistances et capacités interfaciales d'une électrode de cuivre dans NaCl 0,5 M (• Résistance et + Capacité).

On note sur la figure II-9a que la capacité du film C_f décroît avec le temps pour atteindre une valeur stationnaire de $1 \mu\text{F cm}^{-2}$. On peut évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir de la relation suivante :

$$C_f = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \tag{II-29}$$

Avec ε et ε_0 représentent respectivement la constante diélectrique relative du film et celle du vide, A est la surface de l'électrode et d est l'épaisseur du film diélectrique.

Si on considère que ε est égale à 12, valeur correspondante au film Cu_2O et avec $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$, on obtient alors une épaisseur de l'ordre de 10nm.

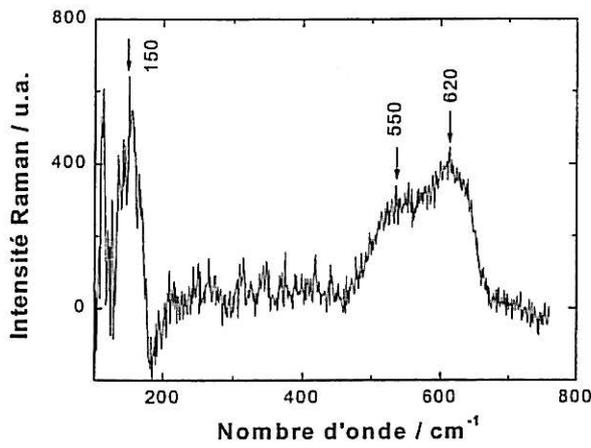
En parallèle, la résistance du film décroît au début de l'immersion ensuite elle croît en accord avec l'épaississement du film d'oxyde. La décroissance observée au début est peut être due à la dissolution de l'oxyde natif en accord avec les résultats de microbalance électrochimique à cristal de quartz.

Sur la figure II-9b, la capacité de la double couche décroît avec le temps avec la même constante de temps que C_f et atteint un état stationnaire aux environs de $20\mu\text{F cm}^{-2}$. Ces résultats indiquent que la formation d'une couche d'oxyde diminue la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte. R_t varie de la même manière que R_f , la vitesse de corrosion est corrélée avec la conduction ionique à travers la couche d'oxyde. La variation de R_t , qui est directement liée à la vitesse de corrosion, est en bon accord avec la variation de masse obtenue par la microbalance à cristal de quartz représentée sur la figure II-6. Toutefois le produit $R_t \cdot I_{\text{corr}}$ est de l'ordre de 5mV, nettement plus petit que la valeur généralement observée (de l'ordre de 20mV), ce qui semble indiquer qu'il y a un processus Redox impliquant les produits de corrosion, qui serait à l'origine de la troisième boucle capacitive observée.

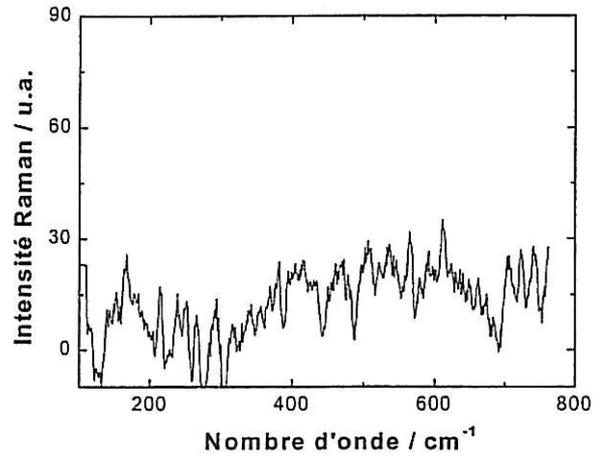
La surface de l'électrode au cours de son immersion dans NaCl 0,5 M au potentiel du circuit ouvert est étudiée par spectroscopie Raman.

II.2.1.3 Spectroscopie Raman

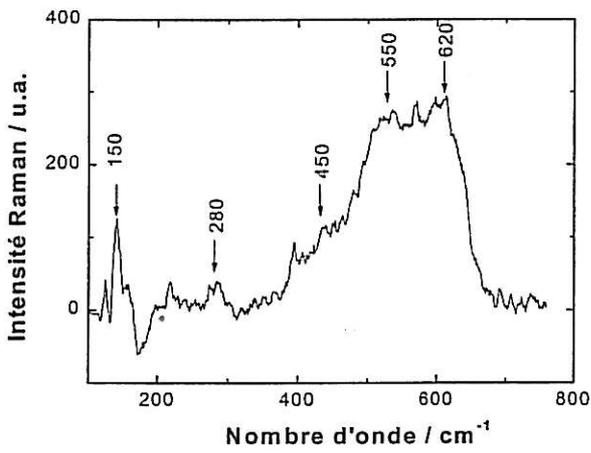
Cette étude est réalisée in situ sur un échantillon de cuivre poli. La figure II-10 présente l'évolution en fonction du temps du système Cu / solution de NaCl 0,5M, on présente également l'analyse de la surface avant son immersion dans la solution.



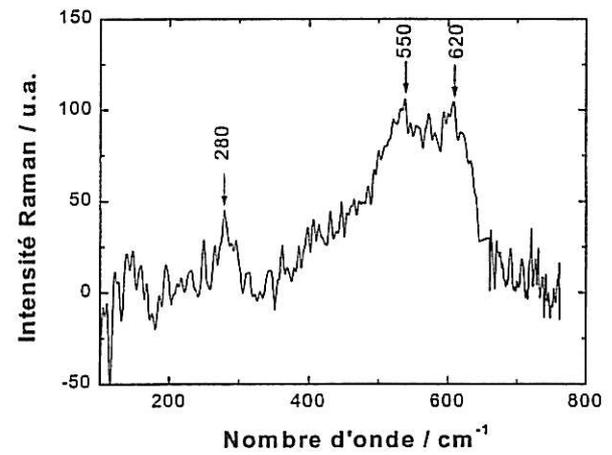
(a) Surface du cuivre avant immersion dans NaCl 0,5M



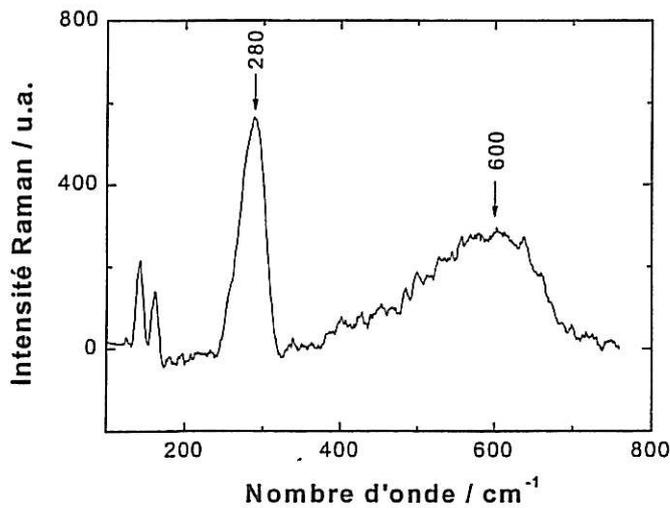
(b) Spectre Raman in situ de la surface de cuivre juste après son immersion dans NaCl 0,5M.



(c) Spectre Raman in situ de la surface de cuivre après 3 minutes d'immersion dans NaCl 0,5M.



(d) Spectre Raman in situ de la surface de cuivre après 3 heures d'immersion dans NaCl 0,5M.



(e) Spectre Raman in situ de la surface de cuivre après 30 heures d'immersion dans NaCl 0,5M.

Figure II-10 : Spectres Raman du cuivre dans NaCl 0,5M.

La figure II-10a représente le spectre Raman de la surface de cuivre juste avant l'immersion dans la solution de NaCl 0,5M. Ce spectre présente des bandes vers 150, 550 et 620 cm^{-1} caractéristique de l'oxyde de cuivre Cu_2O [24,25] ; il s'agit de l'oxyde de cuivre natif.

L'échantillon de cuivre est ensuite immergé dans la solution de NaCl 0,5M, le spectre enregistré sur la surface de cuivre est représenté sur la figure II-10b. Dès immersion de l'échantillon dans la solution, ces bandes disparaissent, ceci correspond à la dissolution rapide de cet oxyde dans le milieu. Durant son immersion dans l'électrolyte, nous avons enregistré plusieurs spectres Raman. Après trois minutes d'immersion, la formation de l'oxyde cuivreux se caractérise par des bandes à 150, 550, 620 cm^{-1} . En outre une autre bande apparaît vers 450 cm^{-1} , caractéristique de l'oxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et une autre bande vers 280 cm^{-1} qui augmente avec le temps.

Sur les spectres II-10d et e, la bande à 450 cm^{-1} disparaît et celle à 550 cm^{-1} diminue. La bande à 280 cm^{-1} se distingue nettement et les autres bandes restent larges et mal définies. Selon les travaux de Xu et al. [26], cette bande est caractéristique de l'oxyde CuO dont la taille des cristaux est petite (<50 nm). Pour des cristaux de tailles plus grandes (>100 nm), le spectre Raman de CuO présente des bandes vers 295, 342 et 628 cm^{-1} .

Dans les travaux de Weaver [24], la bande vers 280 cm^{-1} a été attribuée à la formation de CuCl par substitution des OH^- par Cl^- .

Un oxyde de cuivre (I) est formé à la surface du cuivre à l'air, cet oxyde n'est pas très stable et se dégrade rapidement dès l'immersion de l'électrode dans la solution de NaCl 0,5M, c'est l'oxyde Cu_2O natif. Après quelques minutes d'immersion, l'oxyde Cu_2O se reconstitue mais sous une forme plus stable qui se maintient avec le temps. En prolongeant le temps d'immersion, nous pouvons constater la formation d'autres espèces comme CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou CuCl . Ces spectres indiquent également que la quantité de ces espèces formées à la surface du cuivre augmente avec le temps.

Afin d'examiner de plus près la nature des différents oxydes formés sur l'électrode, une étude sur la branche cathodique est réalisée en fonction du temps.

II.2.2 Comportement cathodique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M

Dans cette partie, l'électrode de cuivre, immergée dans une solution aérée de NaCl 0,5M pendant des durées variables, est polarisée entre le potentiel du circuit ouvert et un potentiel plus négatif situé au début du dégagement d'hydrogène. Les figures II-11 représentent les courbes de polarisation cathodique réalisées pour différentes périodes d'immersion.

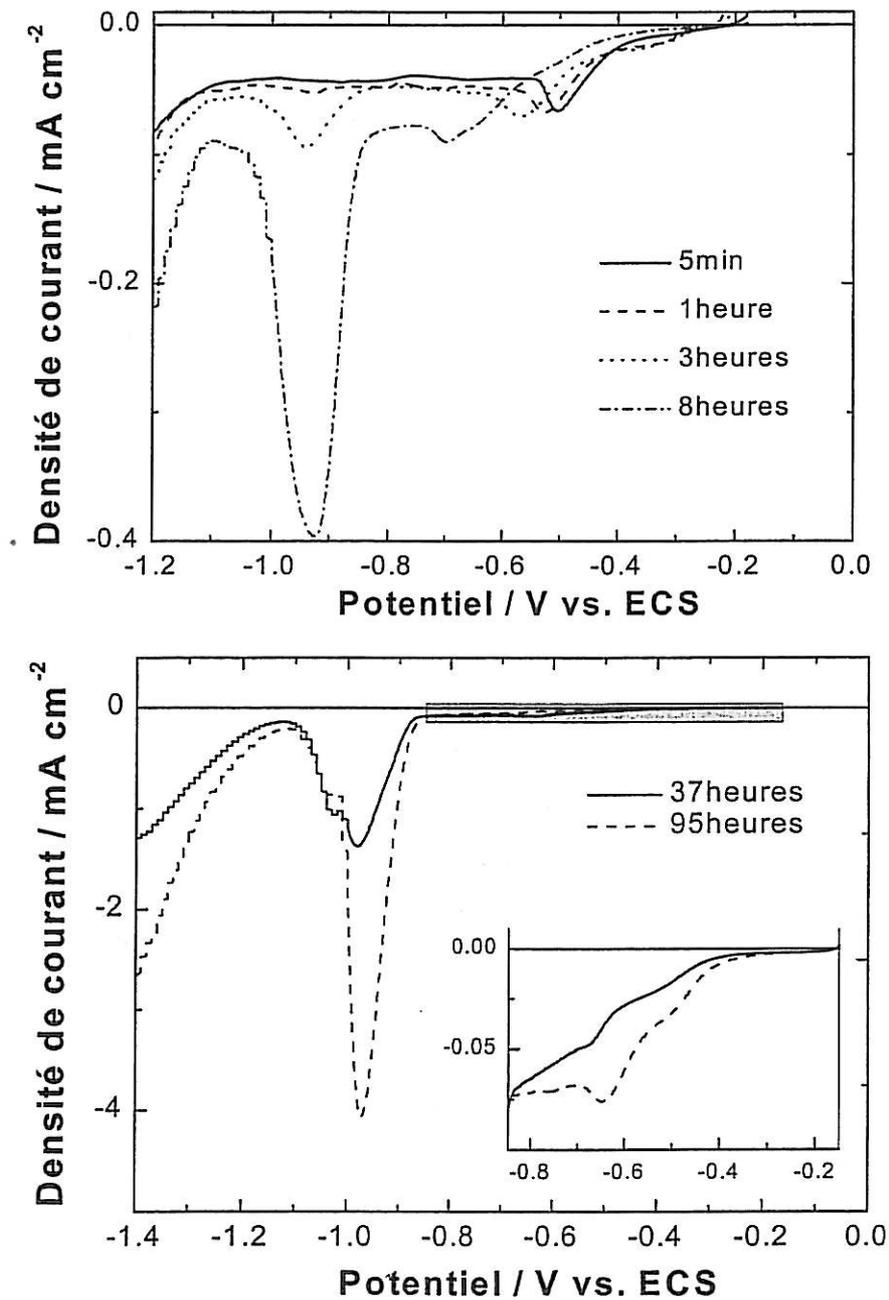


Figure II-11 : Courbe I-E enregistrées lors de la polarisation cathodique du cuivre massif dans NaCl 0,5M aérée.

L'allure des courbes de polarisation cathodique sur une électrode de cuivre statique dépend notamment du temps d'immersion dans NaCl 0,5M. Pour un temps d'immersion court (5min), on observe un pic de courant vers un potentiel ($E = -500\text{mV}$) suivie d'un plateau de courant cathodique dû à la réduction d'oxygène. Lorsqu'on augmente la durée d'immersion, un deuxième pic apparaît nettement aux alentours de -930mV/ECS , ce pic est superposé au plateau de réduction de l'oxygène.

A partir d'une heure d'immersion, un pic apparaît légèrement vers un potentiel $-0,75\text{ V}$. Le premier pic vers $-0,5\text{ V}$ correspond bien évidemment à la réduction de l'espèce la moins stable. Ce pic a été attribué à la réduction de CuCl dans les travaux de Nobe, basés sur des hypothèses thermodynamiques [10]. En analysant la surface de l'électrode par la diffraction des rayons X, Moreau a attribué ce pic à la réduction de CuCl, et remarque que ce pic se déplace vers des potentiels plus négatifs lorsque la durée d'immersion est plus longue [14]. Dans notre étude, on remarque également que ce pic se déplace vers des potentiels plus négatifs avec le temps et que son intensité augmente légèrement au début et disparaît au bout d'un certain temps. Cependant, il faut noter que ce pic qui apparaît pour une courte période d'immersion (5min) ne peut pas correspondre à la réduction de CuCl. D'une part, parce qu'à 5min, le CuCl n'a pas le temps de se former et d'autre part parce qu'il est soluble dans ce milieu, sa solubilité est de $0,11\text{ g/l}$. Aussi la présence de CuCl à la surface ne nous semble pas probable. Par conséquent, nous avons fait appel à d'autres hypothèses de la littérature. Certains auteurs suggèrent la formation d'un oxyde de cuivre natif à l'air et qui se développe éventuellement en solution. Deux hypothèses ont été avancées sur la nature de cet oxyde. D'après certains auteurs [27,28], l'oxyde initial est de type Cu_xO , avec $x > 4$, qui se forme à l'air avant d'introduire l'échantillon dans le milieu électrolytique. Il s'agit d'atomes d'oxygène repartis de façon non stœchiométrique dans le réseau du cuivre. Selon d'autres auteurs [23], il s'agit de composés de type CuOH ou Cu_2^*O , où Cu^* est un atome de cuivre très réactif distribué au sein d'atomes de cuivre. Ces deux hypothèses nous semblent plus plausibles et le choix de l'une ou de l'autre ne modifie pas profondément nos interprétations.

Le pic intermédiaire qui apparaît vers $-0,75\text{ V}$ a été attribué dans la littérature à la réduction d'un oxyde CuO ou celle de la paratacamite [29-31].

Si on revient maintenant sur la courbe cathodique I-E, le pic principal observé vers le potentiel ($E = -930\text{mV / ECS}$) est attribué à la réduction de Cu_2O [32,33] formé par hydrolyse de l'oxyde cuivreux natif. L'intensité de ce pic est très faible aux temps courts (10 sec) et augmente fortement avec l'augmentation de la durée d'immersion, son potentiel varie dans un

domaine de -930mV à $-1\text{V}/\text{ECS}$. La charge associée à ce pic augmente d'une façon continue avec le temps, la variation est représentée sur la figure II-12:

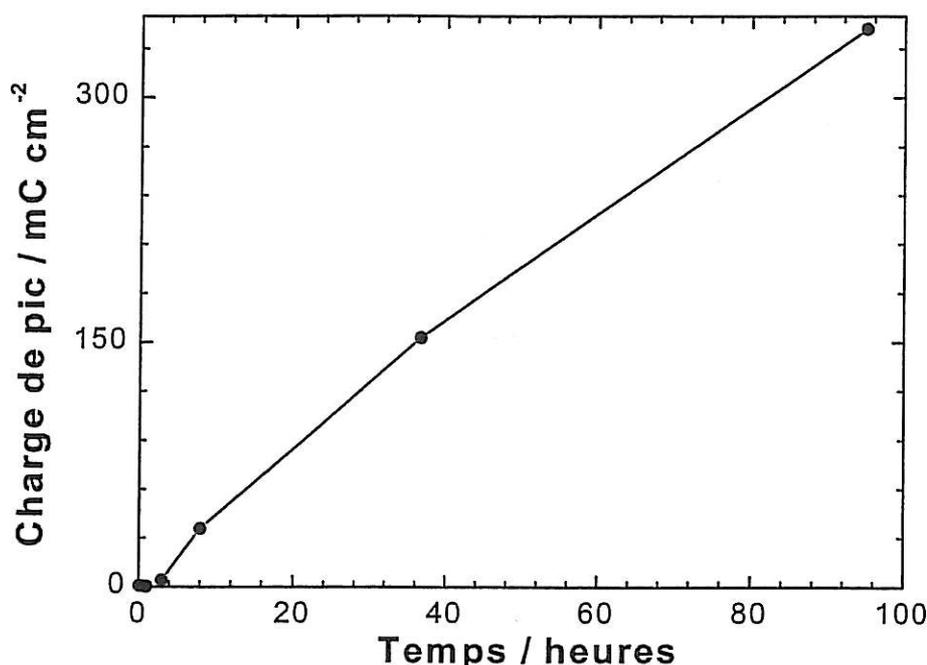


Figure II-12 : Evolution de la charge associée à l'oxyde Cu_2O ($-0,93\text{ V}$).

En résumé, la surface du cuivre immergé dans NaCl $0,5\text{M}$ évolue d'une façon continue avec le temps d'immersion. Deux types d'oxydes cuivreux ont été détectés au début de l'immersion, l'oxyde de cuivre (I) natif qui se forme à l'air et se dissout rapidement dans la solution et l'oxyde Cu_2O qui se développe en solution. L'augmentation de l'épaisseur de Cu_2O avec le temps entraîne la stabilité de certains produits de cuivre (II) qui commencent à se développer au-dessus de ce dernier. Ainsi, on note l'apparition d'un nouveau pic vers -750mV correspondant à la réduction de CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

A des temps d'immersion prolongés, on n'observe pratiquement qu'un seul pic intense vers -1V . Etant donné que les potentiels de réduction de Cu_2O et CuO en milieux aqueux sont proches, il nous est difficile de faire une corrélation quantitative de l'oxyde formé. la réduction de ce film peut combiner à la fois des espèces de cuivre (I) Cu_2O et des espèces de cuivre (II) comme CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et par conséquent ce pic observé ne peut être attribué uniquement à Cu_2O .

II.2.3 Comportement anodique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M

II.2.3.1 Mesures gravimétriques

Cette étude permet d'enregistrer simultanément la variation du courant et celle de la masse en fonction du potentiel.

La figure II-13 représente la courbe de polarisation (I-E) et la variation de masse (m-E) du cuivre dans NaCl 0,5M. Ces courbes sont obtenues à partir du potentiel de circuit ouvert $-0,2V$ jusqu'à $0,3V$ à une vitesse de balayage égale à $1mV s^{-1}$.

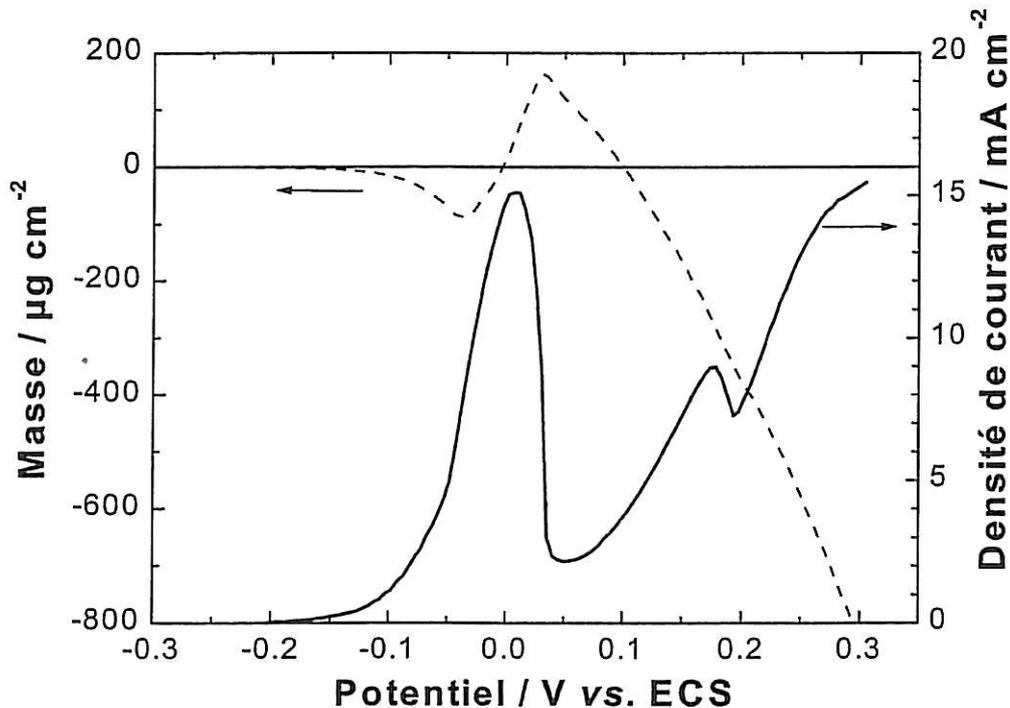


Figure II-13: Variations de masse et de courant durant le balayage de potentiel anodique du système Cu / NaCl 0,5 M. La vitesse de balayage, $dE / dt = 1 mV s^{-1}$.

La courbe (I-E) montre une augmentation du courant au début de la polarisation qui correspond à la dissolution du métal suivie d'une diminution due à la formation d'une couche passive. Au-delà de $0,05V / ECS$, le courant augmente de nouveau.

Malgré le passage du courant anodique, la masse augmente entre $-0,05$ et $0,03 V$. Pour examiner la nature du processus conduisant à cette variation de masse, nous avons évalué la

masse moléculaire apparente M (Eq II-30) des différentes espèces formées à la surface du cuivre durant sa polarisation anodique à partir de la loi de Faraday :

$$M = \frac{F \Delta m}{\Delta Q} \quad (\text{II-30})$$

ΔQ et Δm représentent respectivement les variations des quantités de charge et de masse déterminées entre deux intervalles de temps de mesure (5 secondes). Il est important de signaler que lorsqu'une couche est formée à la surface du métal, ce dernier se transforme en un film de surface et donc la masse du métal n'est pas impliquée dans cette équation. La Figure II-14 représente les résultats de ce calcul.

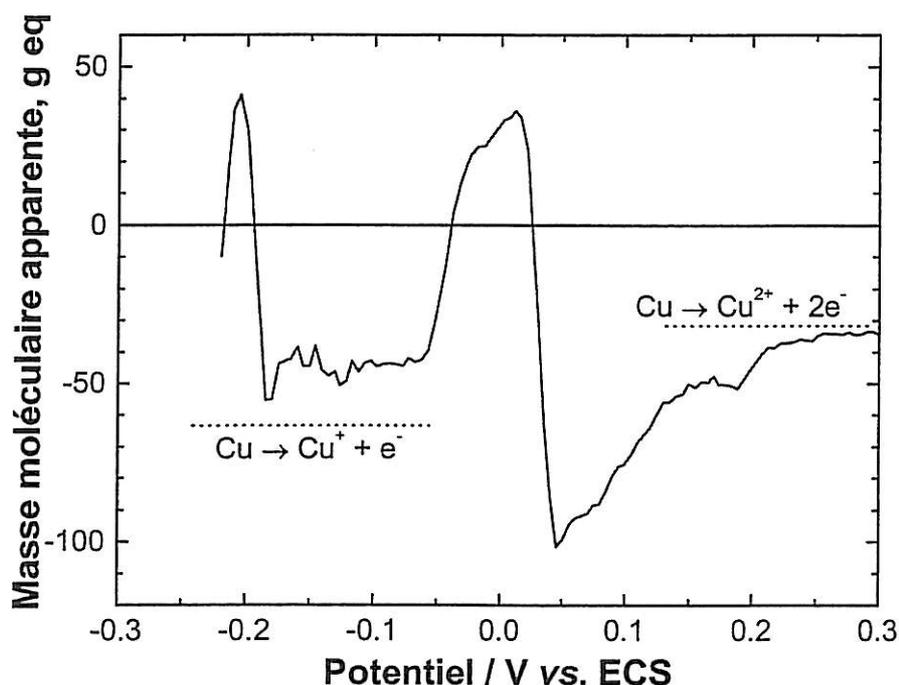


Figure II-14: Evolution en fonction du temps de la masse moléculaire apparente ($F \Delta m / \Delta Q$) calculée par la loi de Faraday à partir des variations de masse et de courant représentées sur la figure II-13.

Sur cette figure, on note les points principaux suivants :

Lorsque le potentiel est inférieur à $-0,05\text{V}$, la masse apparente est d'environ -40 g eq , cette valeur est supérieure à $-63,6\text{ g eq}$ correspondante à la dissolution du cuivre en cuivre monovalent dans un milieu chloruré. Cette différence peut être attribuée à la précipitation d'une partie de Cu^+ formé à la surface de l'électrode sous forme de CuCl .

Lorsque le potentiel est situé entre $-0,05\text{V}$ et $0,01\text{V}$, le processus de formation de ce film devient rapide, conduisant à la croissance de la masse de l'électrode. La masse apparente est

environ 40 g eq à la limite de ce domaine. Si on suppose maintenant que l'espèce qui se forme à la surface est le Cu_2O , la masse apparente doit être égale à 8 g eq. Lorsque le $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se forme, une masse de 17 g eq est attendue. La valeur 40 est en effet proche de la masse molaire du chlore ($M=35,5$). Ce qui confirme la formation de CuCl dans ce domaine de potentiel, mentionnée par certains auteurs [17,24]. Notons également que la surface peut aussi contenir des molécules d'eau ou de sel. Ainsi $\text{Cu}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donne 44 g eq, valeur proche de celle calculée expérimentalement.

Entre 0,01 et 0,05V, une décroissance notable de la masse apparente est observée. Ce phénomène peut être expliqué par la modification des molécules d'eau contenu dans le film de surface si on suppose que le film est composé essentiellement de $\text{Cu}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23-24]. Il est aussi possible que CuCl superficiel se transforme en Cu_2O avec substitution de Cl^- par $1/2\text{O}^{2-}$. En effet Cu_2O est l'espèce la plus stable pour un milieu neutre et au potentiel proche de 0V selon le diagramme présenté sur la figure II-2.

Au-delà du potentiel 0,05V, la masse apparente croît et atteint comme valeur limite -32 g eq, cette valeur correspond à la dissolution du cuivre en cuivre bivalent Cu^{2+} [25].

II.2.3.2 Mesures d'impédance électrochimique

On a complété cette étude avec des mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique en imposant au système, en un point de la courbe de polarisation, une perturbation sinusoïdale en potentiel et on enregistre la réponse en courant. Les diagrammes d'impédance sont réalisés dans un domaine de fréquence compris entre 10kHz et 1mHz. Le diagramme d'impédance obtenu au potentiel $E=-0,15$ V est représenté sur la figure II-15:

Cette mesure montre un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquence examiné et deux boucles bien séparées sont observées. Ces diagrammes ont été ajustés par la méthode de Simplexe par le circuit électrique équivalent représenté sur la figure II-16. Il contient deux constantes de temps : la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche et une impédance de diffusion. La superposition du diagramme expérimental et celui obtenu par le calcul d'ajustement de paramètres montre que le modèle proposé est convenable. Les résultats de calcul par Simplexe sont donnés dans le tableau II-1.

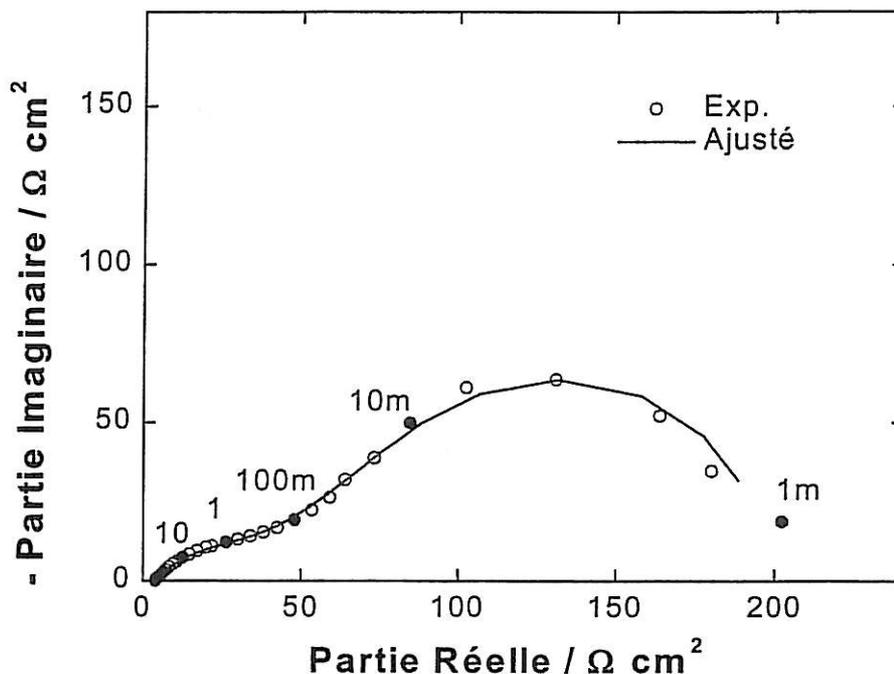


Figure II-15 : Diagramme d'impédance, Cu / NaCl 0,5M. $E = -0,150V$.

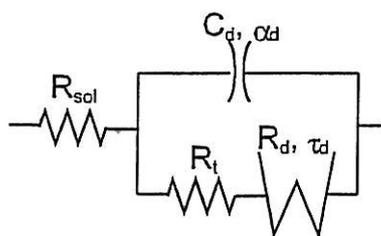


Figure II-16: Circuit électrique équivalent utilisé pour simuler les résultats de SIE.

Tribollet et al. [18], pour un système similaire, ont simulé ce diagramme avec deux capacités et une diffusion. Ils ont attribué la boucle en hautes fréquences à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. La boucle en moyennes fréquences est attribuée au film CuCl et aux plus basses fréquences, la boucle est attribuée au transfert de masse. La comparaison entre les diagrammes expérimentaux et simulés montre un grand écart aux hautes fréquences et l'ajustement de cette partie avec deux boucles capacitives nous paraît non justifié.

Dans notre cas, nous n'observons pas la boucle correspondante à la réponse du film. Par ailleurs, pour le potentiel $-0,15 V$, on a montré par les mesures avec la microbalance à cristal de quartz que ce domaine correspond à la dissolution du cuivre en cuivre monovalent avec la formation d'un film de CuCl.

La capacité de double couche est de l'ordre de quelques $mF cm^{-2}$, valeur plus grande que celle normalement attribuée à la double couche, ceci est dû à la présence de produits de corrosion à

la surface. Les valeurs des paramètres de l'ajustement sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau II-1: Valeurs des paramètres obtenus par le calcul de Simplexe des résultats de la figure II-15

$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	$R_t / \Omega \text{ cm}^2$	$C_d / \text{mF cm}^{-2}$	f_d / Hz	$R_d / \Omega \text{ cm}^2$	τ_d / s	f_r / mHz
4	21	3,2	1,5	175	45	3,5

La figure II-17 représente le diagramme d'impédance obtenu par polarisation de l'électrode de cuivre à 0V/ECS dans les mêmes conditions. On a montré à travers les valeurs de masse apparente calculée par la microbalance à cristal de quartz que ce potentiel correspond à la formation d'un film à la surface du métal. Ce film a été attribué soit à la formation de CuCl ou de l'oxyde cuivreux hydraté : $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

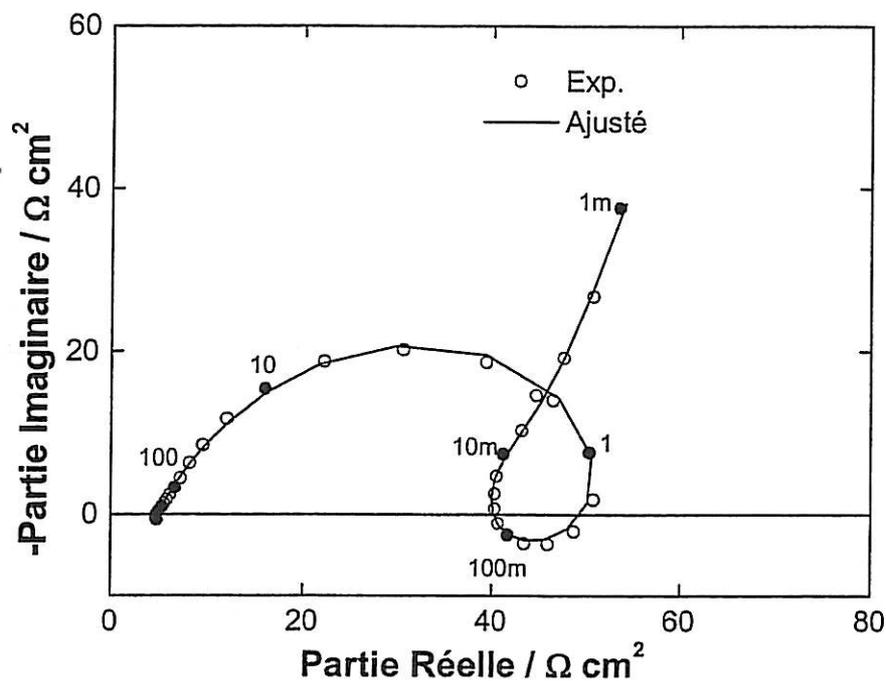


Figure II-17 : Diagramme d'impédance, Cu / NaCl 0,5M. $E = 0V$.

Le diagramme obtenu a été ajusté avec un circuit électrique équivalent contenant quatre constantes de temps. Une boucle capacitive en hautes fréquences, une boucle inductive aux moyennes fréquences. Aux basses fréquences, on enregistre une boucle capacitive et une capacité bloquante.

La boucle en hautes fréquences est liée à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge dont les valeurs des paramètres calculées sont données sur le tableau II-2:

Tableau II-2: Valeurs des paramètres correspondants à la boucle hautes fréquences obtenus par le calcul de Simplexe des résultats de la figure II-17.

$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	$R_t / \Omega \text{ cm}^2$	$C_d / \text{mF cm}^{-2}$	f_d / Hz
5	104	1,45	1

La boucle inductive est selon Crunwell [17] due à la désorption de Cl^- selon la réaction suivante :



Les résultats de l'ajustement de cette constante de temps sont donnés sur le tableau II-3.

Tableau II-3: Valeurs des paramètres correspondants à la boucle inductive obtenus par le calcul de Simplexe des résultats de la figure II-17

$R_l / \Omega \text{ cm}^2$	$S_l / \text{Hz cm}^2$	f_l / Hz
45	16	0,4

La troisième boucle capacitive est due à un phénomène Redox, les paramètres relatifs à cette boucle et à la capacité bloquante sont représentés sur le tableau II-4.

Tableau II-4: Valeurs des paramètres correspondants à la troisième boucle capacitive et celle bloquante obtenus par le calcul de Simplexe des résultats de la figure II-17.

$R_r / \Omega \text{ cm}^2$	$C_r / \text{F cm}^{-2}$	f_r / Hz	$C_b / \text{F cm}^{-2}$	a_b
50	0,7	5m	1,2	0,75

La figure II-18 montre une observation au MEB d'un échantillon de cuivre polarisé 30 minutes à 0V.

Ces photos montrent une corrosion de type généralisée de l'électrode et une répartition uniforme des produits de corrosion. La formation de cette espèce passivante donne alors le

caractère bloquant de l'impédance. La valeur de cette capacité est grande, quelques $F. cm^{-2}$, ce qui implique une épaisseur significative des produits de corrosion.

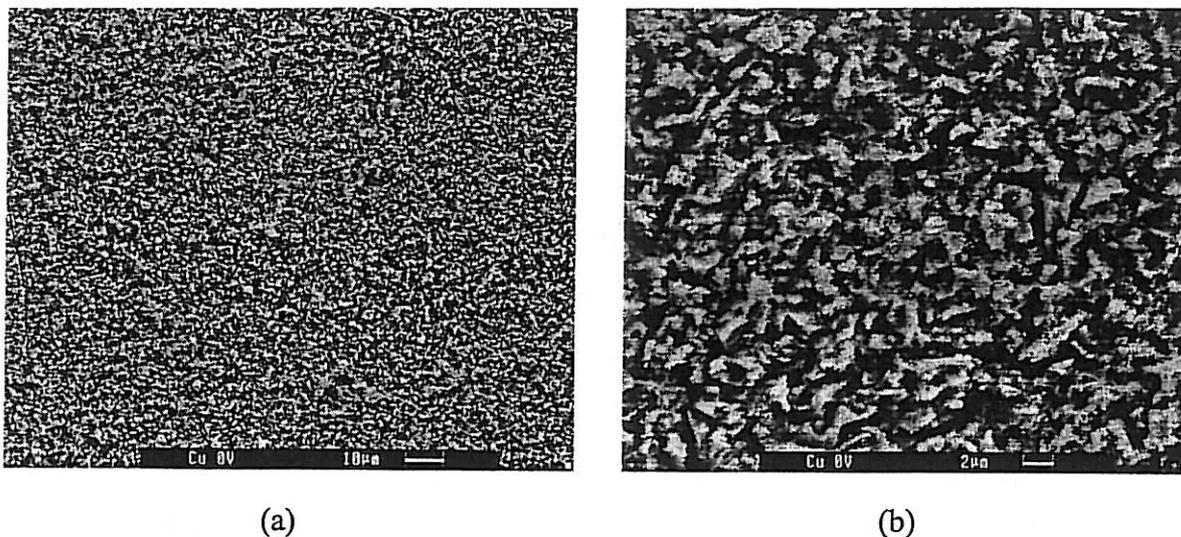


Figure II-18 : Observation MEB d'un échantillon de cuivre polarisé à 0V / ECS pendant une demi-heure.

II.3 DISCUSSIONS

Le cuivre dans NaCl 0,5M se dissout anodiquement en cuivre mono et bivalent selon le potentiel. La formation d'une couche passivante au potentiel 0 V bloque la dissolution de l'électrode.

Au potentiel de corrosion, le cuivre se dissout majoritairement en cuivre monovalent. La spectroscopie Raman montre qu'un oxyde natif est formé à la surface du cuivre à l'air, cet oxyde est détruit facilement par immersion de l'échantillon dans NaCl 0,5M. Aussitôt après, cet oxyde se reconstitue et favorise la croissance de l'oxyde cuivreux Cu_2O le plus stable. Ce dernier qui devient plus épais avec le temps permet à une couche d'oxyde CuO de se former au-dessus à partir de trois heures d'immersion. La réduction de l'oxyde par le balayage cathodique met en évidence la présence des trois types d'oxydes. L'oxyde natif attribué à un oxyde de type Cu_xO ou Cu_2^*O le moins stable qui se dégrade avec le temps, l'oxyde de cuivre Cu_2O et d'autres formes d'oxydes de cuivre (II) comme le CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et le $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La disparition de l'oxyde natif au début d'immersion explique le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. L'épaississement de la couche d'oxyde de cuivre Cu_2O protecteur déplace le potentiel vers des valeurs plus positives et entraîne sa stabilité.

II.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] U. Bertocci, « Encyclopedia of Electrochemistry of the elements », A. J. Bard ed., M. Dekker, New York **2** (1974) 383.
- [2] R. Delhez, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, **70** (1961) 446.
- [3] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques », Editions Gauthiers-Villars (1963)
- [4] M. Pourbaix, « Leçons de corrosion électrochimique », Editions Cebelcor (1975).
- [5] H. H. Strehblow, B. Titze, Electrochim. Acta, **25** (1980) 839.
- [6] U. Collisi, H. H. Strehblow, J. Electroanal. Chem., **210** (1986) 213.
- [7] G. Bianchi, P. Longhi, Corros. Sci., **13** (1973) 853.
- [8] M. Braum and K. Nobe, J. Electrochem Soc, **126** (1979).
- [9] H. P. Lee and K. Nobe, J. Electrochem. Soc, **133** (1986).
- [10] W. D. Bjorndahl and K. Nobe, Corrosion, **40** (1984) 82.
- [11] A. L. Bacarella and J. C. Griess, J. Electrochem. Soc, **120** (1973).
- [12] B. Tribollet and J. Newman, J. Electrochem. Soc, **131** (1984).
- [13] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli and M. M. Musiani, J. Appl. Electrochem **18** (1988) 374.
- [14] A. Moreau, Electrochim. Acta, **26** (1981) 1609.
- [15] A. Moreau, J. P. Frayet, F. Del Rey and R. Pointeau, Electrochim. Acta **27** (1982) 1281.
- [16] H. P. Lee, K. Nobe and A. Pearlstein, J. Electrochem. Soc., **132** (1985).
- [17] F. K. Crundwell, Electrochim. Acta, **36** (1991).
- [18] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli and M. M. Musiani, J. Appl. Electrochem., **18** (1988) 384.
- [19] W. H. Smyrl, J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 1556.

-
- [20] J. S. Newman, in *Electrochemical Systems*, 2nd Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1991).
- [21] F. Ammeloot, B. Millet, C. Fiaud, L. Robbiola, E. M. M. Sutter, *Proceedings of the international conference on metals conservation, Semur en Auxois*, (1995) 95.
- [22] M. Lenglet, K. Kartouni, *La revue de Métallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux* (1993).
- [23] M. R. Gennero De Chialvo, S. L. Marchiano, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.*, **14** (1984) 165.
- [24] H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis, and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 357.
- [25] G. Niaura, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3507.
- [26] J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia and X. Q. Xin, *J. Raman Spectroscopy* **30** (1999) 413.
- [27] H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H. H. Strehblow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89** (1985) 392.
- [28] N. Bellakhal, K. Draou, J. L. Brisset, *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 414.
- [29] B. B. Chernov, K. T. Kuzovleva, A. A. Ovsyannikova, *Zashchita Metallov*, **21** (1983) 52.
- [30] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E. M. M. Sutter, *Corros. Sci.*, **37** (1995) 1903.
- [31] C. Kato, J. E. Castle, B. G. Ateya, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1897.
- [32] C. Fiaud, *Corros. Sci.* **14** (1974) 261.
- [33] L. M. Abrantes, L. M. Castillo, C. Norman et L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **163** (1984) 209.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT DU CUIVRE DANS NaCl 0,5M EN PRESENCE D'INHIBITEURS

III.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Pour les raisons développées précédemment, la corrosion du cuivre demeure un souci majeur des industriels. Ceci est dû à l'utilisation de plus en plus importante de ce métal dans des conditions corrosives, par exemple le milieu marin ou le milieu urbain avec un niveau de pollution élevé. Le stockage de circuits imprimés en attente de montage de composants électroniques est également la période critique pour la dégradation par corrosion de ces éléments. Plusieurs moyens de protection sont applicables selon le milieu agressif, et qui ont tous pour objectif de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi ces moyens, on peut citer :

- Ajout dans le milieu corrosif des éléments de passivation comme le chrome.
- Application de revêtements métalliques.
- Application de revêtements organiques, film polymère, peinture.
- Utilisation de couplage galvanique avec une anode sacrificielle.
- Ajout dans le milieu corrosif de quelques composés chimiques appelés inhibiteurs de la corrosion.

Parmi tous les moyens cités, on s'intéresse dans ce chapitre à l'utilisation des inhibiteurs organiques. Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajouté en faible quantité dans un milieu corrosif, retarde de façon significative les phénomènes de corrosion. C'est le moyen de protection le plus utilisé à côté des revêtements. Le cuivre utilisé de façon plus classique dans les échangeurs thermiques est souvent protégé par cette méthode.

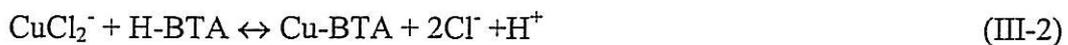
Les composés de type azoles sont très largement utilisés pour l'inhibition de la corrosion du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole (BTA) est probablement la substance la plus connue pour ces applications et sert maintenant comme une référence.

Vue ses propriétés protectrices importantes pour le cuivre et ses alliages, de vastes études ont été consacrées au benzotriazole. Ces études concernent l'évaluation de son pouvoir protecteur et son mode de protection, c'est-à-dire la nature des liaisons qui se forment entre le métal et le BTA. La première utilisation du benzotriazole remonte à Proter en 1947 [1]. En 1963, Cotton a étudié le comportement du cuivre dans NaCl 0,5M en présence du benzotriazole [2]. L'action inhibitrice de ce composé a été étudiée par différentes techniques analytiques notamment les courbes de polarisation, l'ellipsométrie, la spectroscopie d'absorption IR et la spectroscopie d'impédance électrochimique [3-6]. Récemment, une étude de l'effet inhibiteur de ce composé par microbalance à cristal de quartz a été réalisée [7].

C'est un inhibiteur puissant contre la corrosion du cuivre dans des milieux variés. Les différents travaux ont montré une grande interaction entre le cycle triazole et le substrat métallique qui, en milieu neutre, conduit à la formation d'un film polymérique résistant à l'agressivité des ions contenus dans l'eau de mer [8]. Il est connu que pour les inhibiteurs organiques, l'adsorption sur le substrat métallique est la première étape du processus d'inhibition.

Il agit par adsorption chimique irréversible sur le cuivre et la formation d'un film de haute protection et thermiquement stable. Il a été admis que la présence d'une couche d'oxyde Cu_2O sur la surface métallique est un facteur précurseur nécessaire pour la formation et la propagation du complexe Cuivre-BTA. Chadwick et Hashemi [9] ont étudié l'adsorption du benzotriazole sur le cuivre et ses alliages par la spectroscopie du photo-électron X (XPS). Ils ont mis en évidence la formation d'un complexe Cu(I)BTA sur le cuivre et l'alliage cuivre-nickel. La majorité des auteurs attribue à ce complexe la forme polymérisée $(\text{Cu(I)BTA})_n$.

En milieu chloruré, Modestov et al. [10] propose le mécanisme suivant pour la formation de Cu-BTA :



Poling et al. [11] ont montré la formation d'un complexe Cu-benzotriazole tridimensionnel sur la surface du cuivre exposé à une solution de BTA. L'efficacité protectrice du complexe ainsi formé peut être affectée par une polarisation, aération, variation de pH de la solution et beaucoup d'autres paramètres [12-13].

Quelques auteurs considèrent que le BTA agit essentiellement en réduisant les processus électronique et/ou ionique à travers le film, ou en ralentissant la vitesse de dissolution d'oxyde [14].

Sutter et al. ont montré que l'inhibition de la corrosion par les composés hétérocycliques présente un effet protecteur complémentaire entre l'inhibiteur et l'oxyde cuivreux [15].

D'autres composés de type azole sont utilisés pour inhiber la corrosion du cuivre, on cite particulièrement le tolyltriazole, le 2-mercaptobenzothiazole, le 2-mercapto-1-méthylimidazole, le 2-mercaptobenzoxazole, le 2-mercaptobenzimidazole, le 3-amino-1,2,4-triazole.

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) s'oxyde à la surface de l'électrode et forme un complexe polymérique à la surface qui met en jeu les ions du cuivre et la forme ionisée du thiol. Ce film inhibe la dissolution anodique du cuivre et la réaction de dégagement d'hydrogène [16-18].

Le 2-mercaptobenzoxazole (MBO) possède également de bonnes propriétés d'inhibition de la corrosion du cuivre [19-20]. Une étude par spectroscopie Raman a montré que le cuivre exposé à une solution de 1mM de MBO ne révèle pas l'existence de bande de CuCl qui caractérise l'adsorption de Cl⁻. Ceci indique que le MBO s'adsorbe fortement sur la surface du cuivre et empêche l'attaque par les chlorures [21].

Le 2-mercapto-1-méthylimidazole présente un bon effet protecteur pour le cuivre [22]. Il agit comme un inhibiteur mixte et son efficacité augmente avec sa concentration par la formation d'un film à la surface du métal.

Le 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) a été utilisé comme inhibiteur de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu NaCl 0,5M. Son pouvoir inhibiteur a été évalué à 92% pour une concentration de 10⁻⁴M, essentiellement par des méthodes stationnaires [23]. Récemment, nous avons étudié l'effet inhibiteur de ce composé par différentes méthodes expérimentales [24-25].

On note que ce composé a été également utilisé pour l'inhibition de la corrosion du FeBSiC amorphe dans HCl 1M [26]. L'ATA agit sur la réaction cathodique sans changer le mécanisme d'évolution de dégagement de l'hydrogène. Il forme un film compact tridimensionnel à la surface du métal et se comporte comme un revêtement organique.

Le 2-mercaptobenzimidazole (MBIH) a été largement étudié en inhibition de la corrosion du cuivre. L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface du cuivre en milieu aqueux conduit à la formation d'un film protecteur [11]. Plusieurs travaux se sont intéressés à la caractérisation de la nature du film par immersion du cuivre dans un milieu contenant le MBIH et différentes structures ont été proposées [27]. L'adsorption chimique du MBIH sur la surface du cuivre a été étudiée par la spectroscopie Raman à effet SERS. Il a été admis que la présence de films d'oxyde de cuivre est un facteur important dans le mécanisme de protection par le MBIH. Cependant, d'autres auteurs ont montré que le MBIH en milieu aéré peut réagir avec une surface de cuivre décapée par un acide pour former le Cu-2-mercaptobenzimidazolate [28].

D'autres classes de composés organiques ont été testées récemment en inhibition de la corrosion du cuivre comme le gamma-pyrodiphenone (γ PD) [29,30]. Ce composé présente un grand effet protecteur du cuivre. La présence de trois atomes donneurs d'électrons et une conformation stérique de la molécule déterminent les propriétés chimiques et l'adsorption de cette molécule sur la surface du métal.

Petkova et al. ont étudié également l'effet inhibiteur du γ PD sur la corrosion du cuivre dans une solution de sulfate proche de la neutralité [31]. La présence du γ PD inhibe la dissolution active du cuivre et la réduction de l'oxygène dissous. Les mesures XPS ont mis en évidence l'adsorption du γ PD comme première étape et la formation par la suite d'un film de structure polymérique par coordination du γ PD avec le Cu_2O à une durée d'immersion prolongée.

Actuellement, plusieurs travaux de recherche s'intéressent au développement des inhibiteurs non toxiques ou de faible nocivité pour le milieu naturel. Dans ce cadre, Stupnisek-Lisac et al. ont étudié l'effet inhibiteur de quelques dérivés imidazole sur la corrosion atmosphérique du cuivre pour l'industrie électronique [32-34].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'effet inhibiteur du 3-amino-1,2,4-triazole, du bitriazole et du 2-mercaptobenzimidazole (Figure I-10).

III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.2.1 Effet de l'ATA sur le comportement du cuivre dans NaCl 0,5M

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet inhibiteur du 3-amino 1,2,4 triazole (ATA) représenté sur la figure I-10a. Le milieu corrosif est composé de NaCl 0,5M en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs.

III.2.1.1 Comportement au potentiel du circuit ouvert

Le premier paramètre examiné est le potentiel de corrosion, son évolution avec le temps à différentes concentrations d'ATA est représentée sur la figure III-1 :

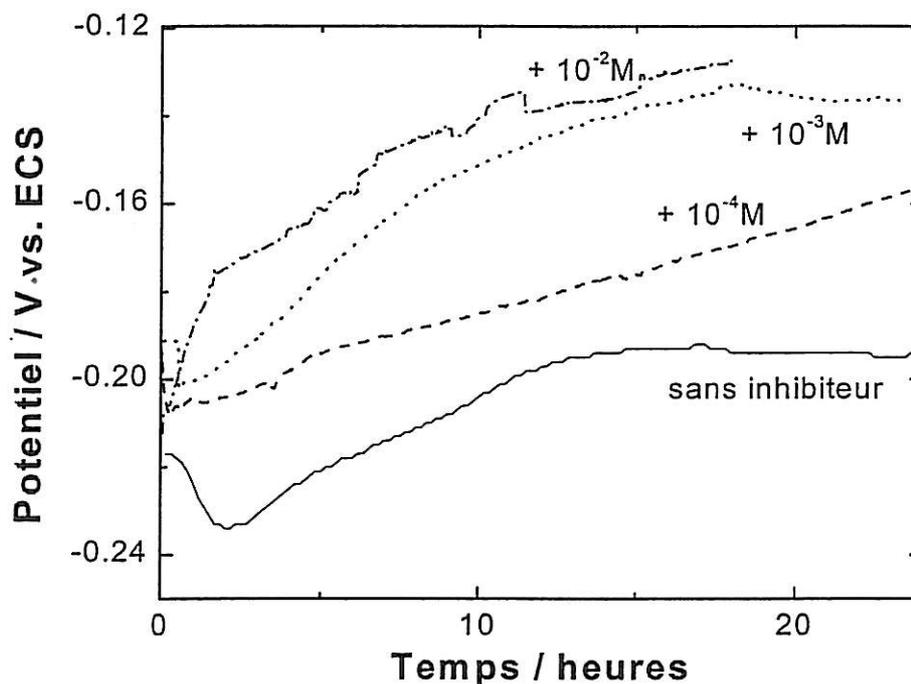


Figure III-1 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre massif exposée à une solution de NaCl 0,5M à différentes concentrations d'ATA.

On note que le potentiel diminue au début de l'immersion pour les concentrations d'ATA 10^{-4} M et 10^{-3} M comme dans le cas du cuivre sans inhibiteur. Cette diminution ne dure pas longtemps et le potentiel croît à partir de 20 minutes vers des potentiels plus positifs. Pour la concentration 10^{-2} M d'ATA, le potentiel croît vers des potentiels positifs dès l'immersion de l'échantillon. Cette évolution du potentiel indique que l'effet inhibiteur agit préférentiellement sur le processus anodique.

Pour le cas du cuivre en absence d'inhibiteur, le potentiel atteint après un jour d'immersion réfère, sur le diagramme potentiel-pH en milieu chloruré établi par Bianchi (figure I-3), à la formation d'une couche de Cu_2O qui recouvre la surface de l'électrode.

En absence d'inhibiteur ou pour une concentration en ATA faible ($<10^{-3}\text{M}$), la variation initiale du potentiel semble indiquer qu'il y a une dissolution de l'oxyde natif, peu stable, en milieu chloruré. Quand la concentration en ATA est importante, on n'observe plus cet effet. Les mesures du potentiel de circuit ouvert semblent indiquer que l'effet inhibiteur s'accroît avec la concentration en ATA. Nous allons le vérifier par les mesures de variation de masse à l'aide de la microbalance à cristal de quartz.

III.2.1.1a Mesures gravimétriques

A l'aide de la microbalance à cristal de quartz, nous avons mesuré la variation de la masse du cuivre en fonction du temps dans NaCl $0,5\text{M}$ en présence de l'ATA à différentes concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-1}M .

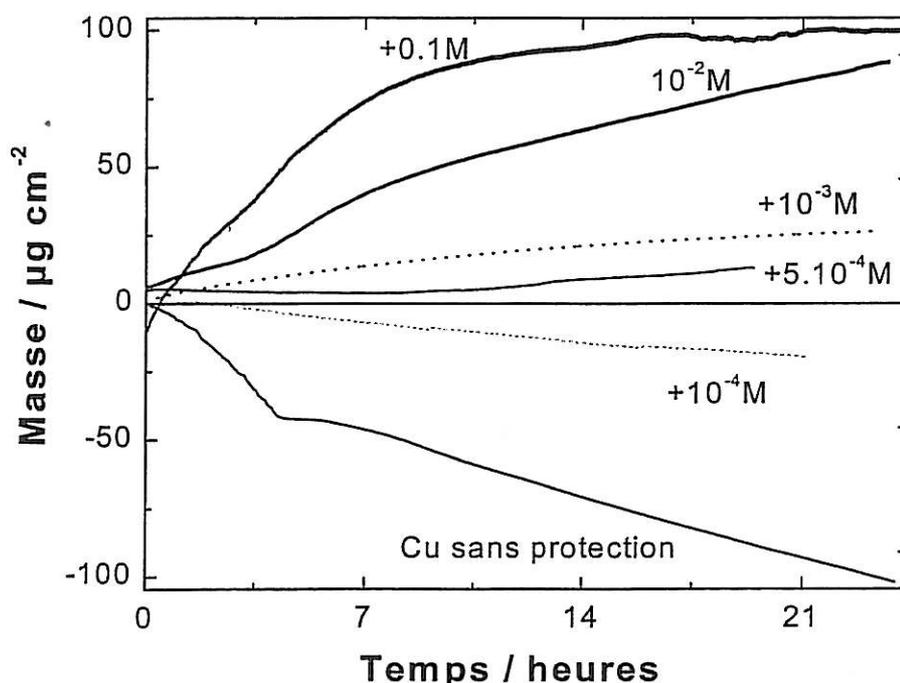


Figure III-2 : Variation de la masse du cuivre électrodéposé en fonction du temps, dans NaCl $0,5\text{M}$ en absence et en présence de l'ATA à différentes concentrations.

En présence d'une faible concentration d'ATA (10^{-4}M), on note une augmentation de masse au début de l'immersion jusqu'à 3h. Ce gain de masse correspond à une adsorption de l'inhibiteur puisque cette augmentation n'est pas observée en absence de ce dernier. Au-delà, la masse

décroit d'une façon continue, ce qui nous a permis de calculer la vitesse de corrosion à partir de la loi de Faraday comme en absence d'inhibiteur.

En présence de 5.10^{-4} M d'ATA, la masse ne varie pas beaucoup au début de l'immersion et à partir de 10h, la masse croît avec le temps. Pour les concentrations de 10^{-3} à 0,1M, la masse mesurée croît dans tout l'intervalle de temps examiné. Ceci correspond à l'adsorption d'inhibiteur et à la formation de complexes avec le métal. Le gain de masse est d'autant plus important que la concentration de l'inhibiteur est élevée. Ceci indique que l'épaisseur du film d'inhibiteur augmente avec la concentration de celui-ci mais ne donne aucune information sur l'évolution du pouvoir protecteur en fonction de la concentration comme nous le développerons plus loin. La masse a tendance à se stabiliser au bout de 10 heures d'immersion pour la concentration 0,1M.

A l'exception de la concentration 10^{-4} M, la microbalance à quartz n'a pas permis de mesurer la vitesse de corrosion. C'est pourquoi, nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique pour évaluer l'efficacité protectrice de l'ATA à différentes concentrations.

III.2.1.1b Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les Figures III-3 représentent les diagrammes d'impédance du cuivre dans NaCl 0,5M en présence de différentes concentrations d'ATA et à des durées d'immersion variables.

Ces diagrammes ont été enregistrés au potentiel de circuit ouvert dans un domaine de fréquence variant de 10kHz à 10mHz.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans le domaine de fréquence examiné. L'impédance totale augmente avec le temps et avec la concentration d'ATA à quelques exceptions près. Par exemple à 2 heures d'immersion, l'impédance mesurée pour 0,1M d'ATA est inférieure à celle mesurée pour 10^{-2} M. A des durées d'immersion plus longues, l'impédance devient plus grande pour 10^{-3} que pour 10^{-2} M

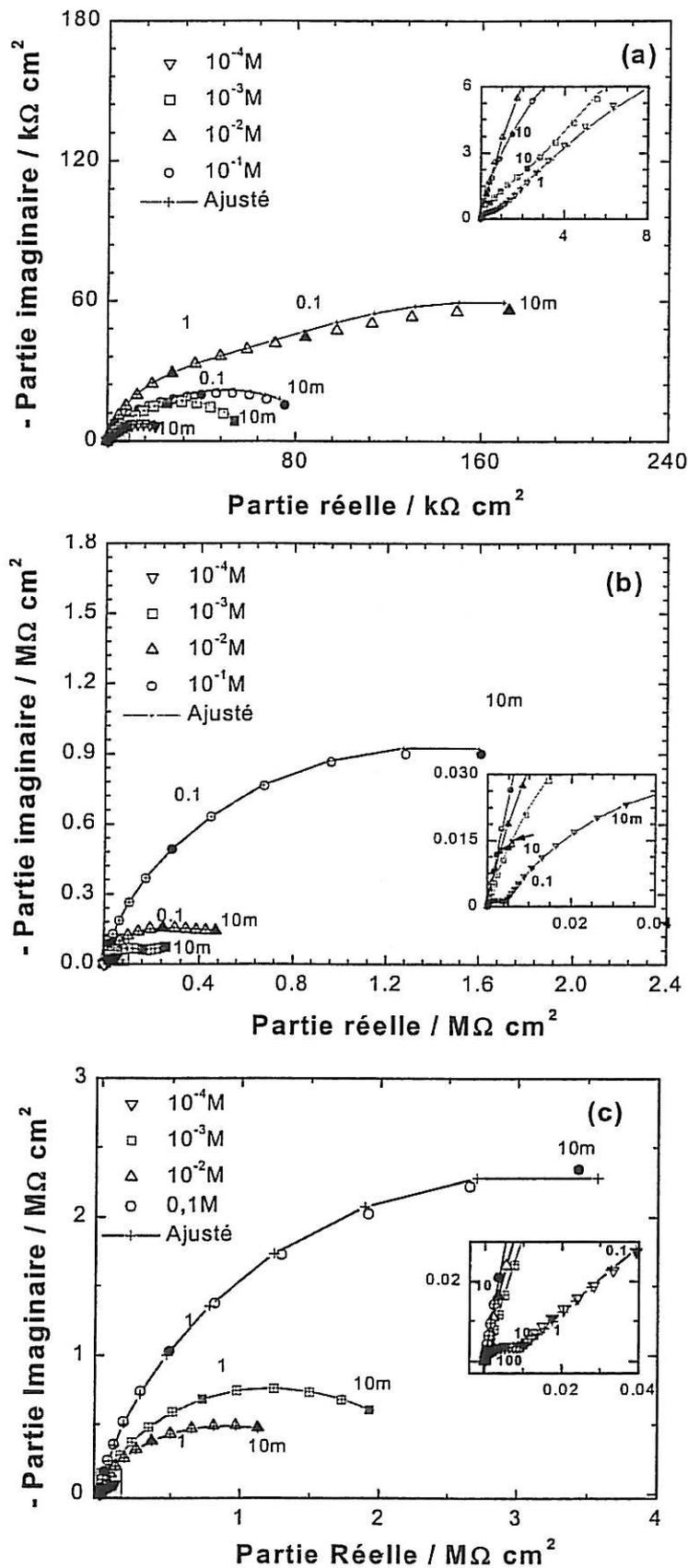


Figure III-3 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de cuivre massif dans NaCl 0,5M en présence de l'ATA à différentes concentrations. (a) 2h (b) 12h et (c) 75h d'immersion.

Les spectres d'impédance expérimentaux ont été représentés par un ou deux couples R-C parallèles et les valeurs de ces éléments ont été déterminés par la méthode de Simplexe.

Pour la concentration $10^{-1}M$, les résultats de cet ajustement sont représentés sur la figure III-4.

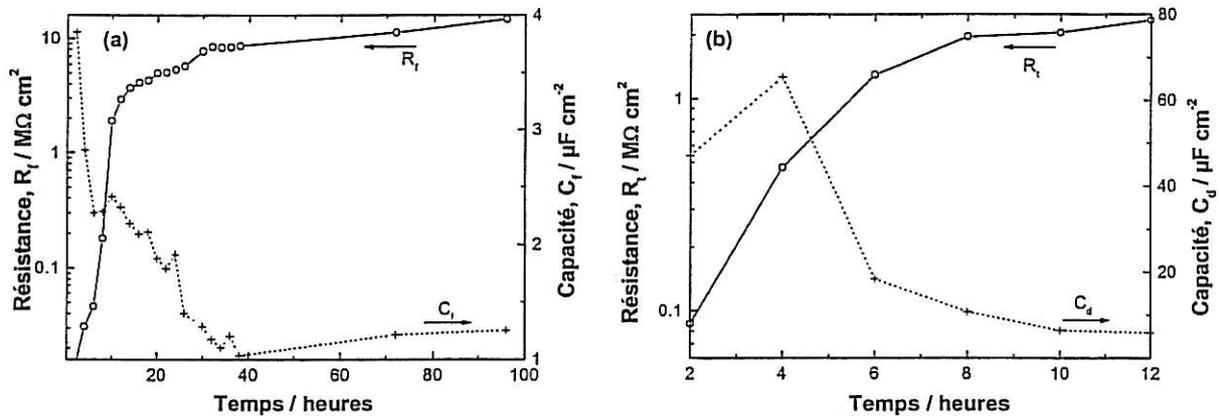


Figure III-4 : Résistances et capacités interfaciales : Cu / NaCl 0,5M + ATA 0,1M.

Jusqu'à 12h d'immersion, les diagrammes d'impédance ont été ajustés avec un circuit électrique équivalent impliquant deux constantes de temps.

La première boucle en hautes fréquences est reliée à la capacité du film (C_f) en parallèle avec la résistance du film (R_f). L'évolution de ces deux paramètres est représentée sur la figure III-4a.

La deuxième boucle est reliée à la capacité de double couche (C_d) en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_t) dont l'évolution est représentée sur la figure III-4b.

La capacité de double couche est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu F cm^{-2}$ au début d'immersion, elle diminue avec le temps. En parallèle, la résistance de transfert de charge augmente indiquant que le pouvoir protecteur de l'ATA est renforcé avec le temps.

On note qu'après 12h d'immersion, on ne peut plus déterminer la capacité de double couche ni la résistance de transfert de charge. Seule la capacité du film et sa résistance peuvent être mesurées. Ceci indique que le processus de corrosion devient très lent et ne peut être mesuré dans le domaine de fréquence examiné.

La capacité du film diminue également avec le temps indiquant un épaissement de la couche formé à la surface du cuivre. La résistance du film augmente avec le temps pour atteindre des $M\Omega cm^2$.

Pour les concentrations 10^{-2} et $10^{-3}M$, les résultats de l'ajustement des paramètres sont représentés sur la figure III-5.

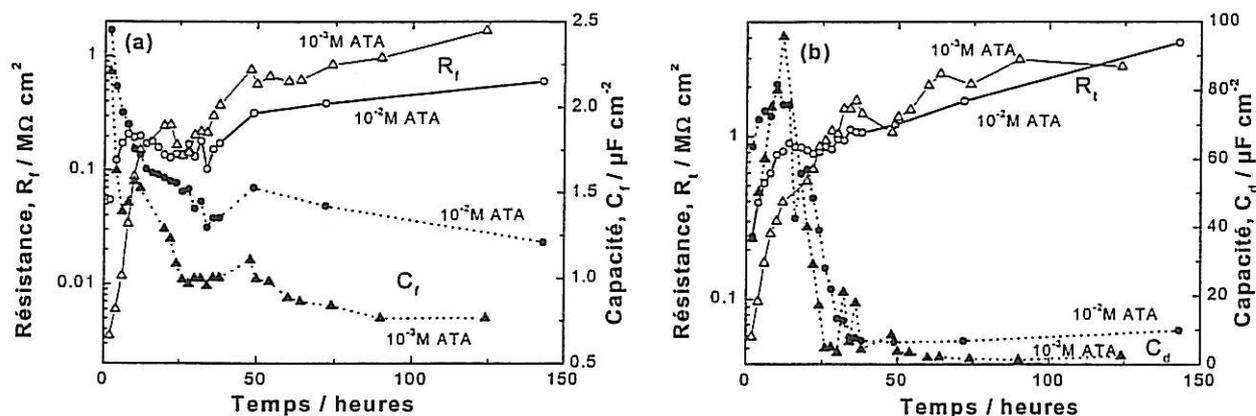


Figure III-5 : Résistances et capacités interfaciales : Cu / NaCl 0,5M + ATA 10^{-2} et 10^{-3} M.

Pour les deux concentrations, l'évolution des paramètres est similaire avec des valeurs différentes. La capacité du film, C_f diminue avec le temps (figure III-5a), ces valeurs sont plus petites pour la concentration 10^{-3} que pour 10^{-2} M. Ceci indique que le film d'inhibiteur formé avec la première concentration est plus épais qu'avec la seconde. Cette hypothèse est confirmée par l'évolution de la résistance de film. R_f augmente avec le temps et sa valeur est plus grande avec la concentration 10^{-3} M.

La capacité de double couche est de quelques dizaines de $\mu F cm^{-2}$, elle diminue avec le temps pour atteindre une valeur stationnaire de $10 \mu F cm^{-2}$ pour 10^{-2} M d'ATA, et de $2,5 \mu F cm^{-2}$ pour 10^{-3} M. En parallèle la résistance de transfert de charge augmente avec le temps.

Pour la concentration 10^{-4} M, les diagrammes d'impédance ont été ajustés autrement. Une boucle capacitive en hautes fréquences et une impédance de diffusion en basses fréquences. Les résultats d'ajustement de paramètres de ces deux boucles sont représentés sur la figure III-6.

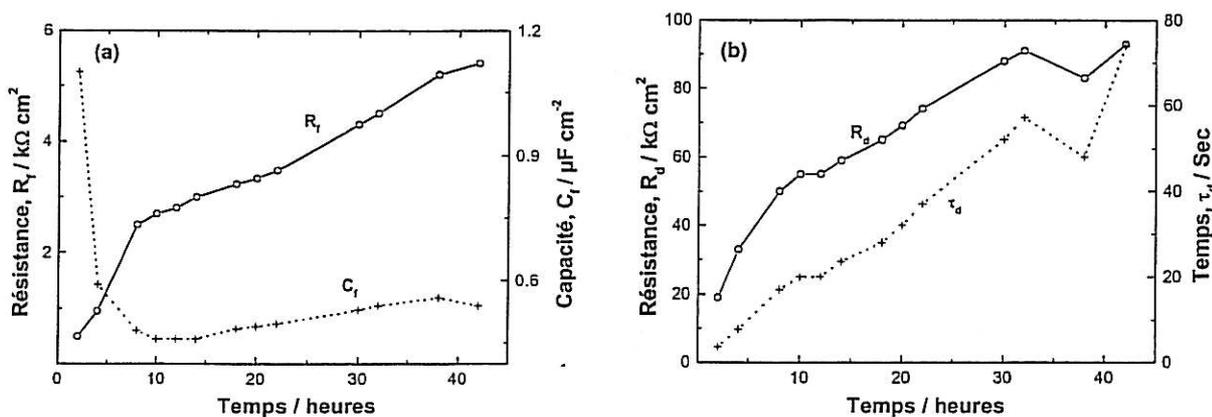


Figure III-6 : Résistances et capacités interfaciales : Cu / NaCl 0,5M + ATA 10^{-4} M.

La boucle en très hautes fréquences est reliée à la capacité de film en parallèle avec la résistance de film. La boucle en basses fréquences est reliée à un processus mixte activation-diffusion. Compte tenu de la valeur élevée de τ_d , le processus de diffusion se déroule à travers une couche de surface.

A partir des mesures gravimétriques et d'impédance électrochimique, on a suggéré la formation d'un film à la surface du cuivre dans une solution de NaCl 0,5M à différentes concentrations d'ATA. La spectroscopie Raman nous permettra de caractériser la nature de ce film.

III.2.1.1c Spectroscopie Raman

Le spectre d'un échantillon de cuivre exposé à une solution de NaCl en présence de 0,1M d'ATA est comparé avec celui de l'ATA en poudre et en solution de NaCl 0,5M.

Egalement des spectres de références ont été réalisés, un spectre du complexe de l'ATA avec le chlorure cuivreux et le deuxième avec le chlorure cuivrique.

Les figures III-7 et III-8 représentent les spectres Raman de l'ATA cristallin et en solution, des complexes Cu(I)-ATA, Cu(II)-ATA et de l'ATA adsorbé à la surface du cuivre.

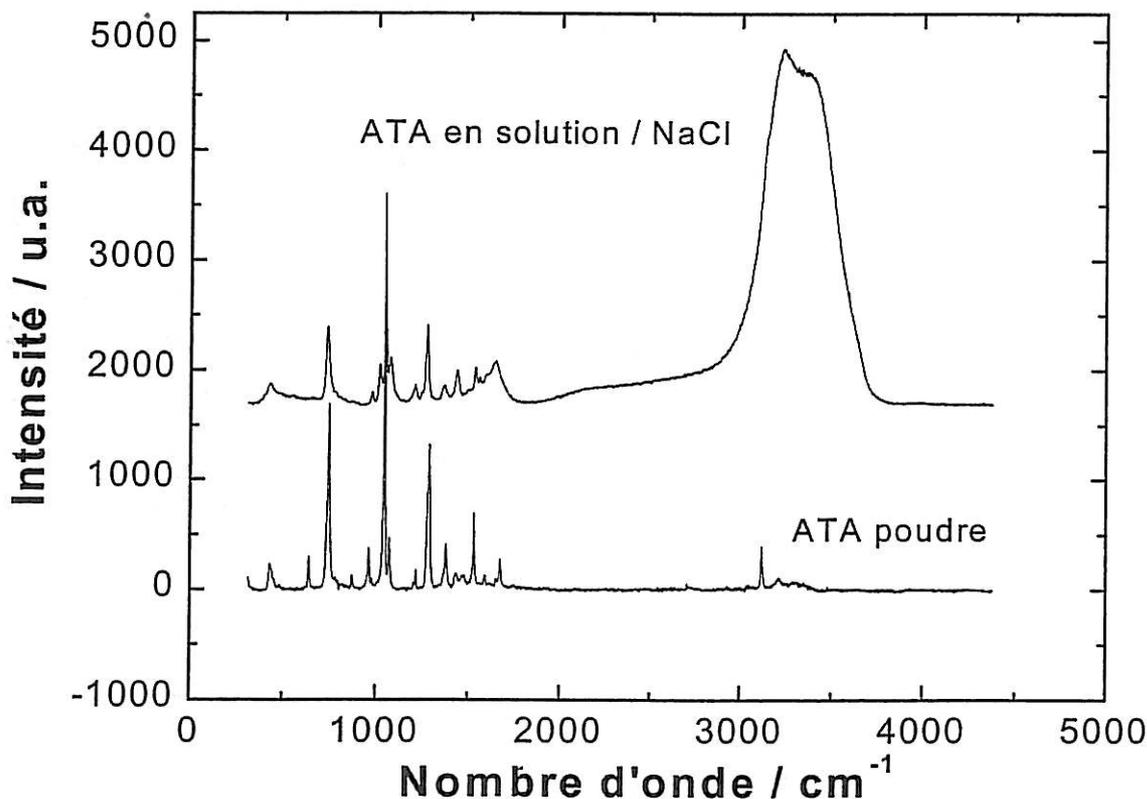


Figure III-7 : Spectre Raman de l'ATA cristallin et l'ATA en solution de NaCl 0,5M.

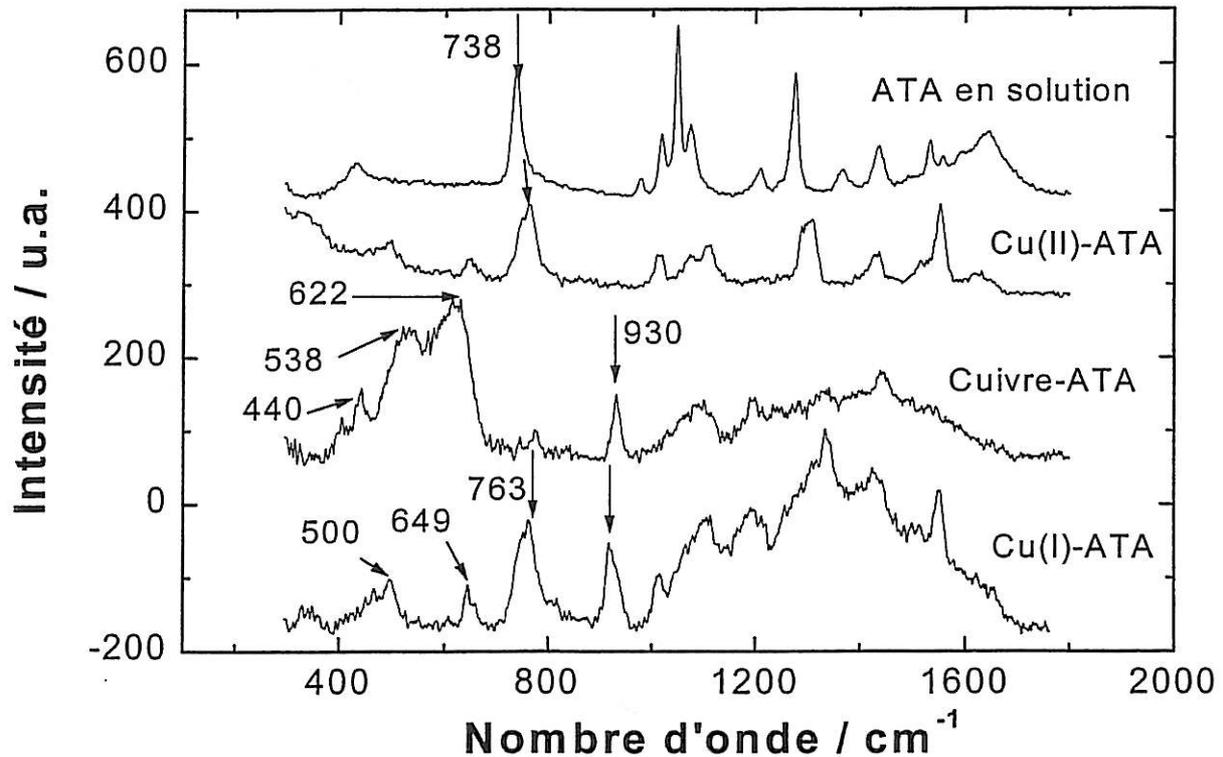


Figure III-8 : Spectre Raman de l'ATA en solution de NaCl 0,5M, adsorbé sur la surface du cuivre et de ses deux complexes avec les ions cuivreux et cuivrique.

Entre le spectre de la poudre d'ATA et de l'ATA en solution de NaCl 0,5M, on note quelques différences sur les intensités des pics ainsi qu'un léger déplacement de certaines bandes. Ceci suggère que l'ATA change de structure lorsqu'on le met en solution.

En comparant les différents spectres représentés sur la figure III-8, on ne distingue que quelques bandes caractéristiques de l'ATA en solution. Ces derniers sont identifiées sur les spectres des complexes Cu(I)-ATA et Cu(II)-ATA et sur le spectre du cuivre exposé à une solution contenant l'ATA. Un léger déplacement de ces bandes est noté, il est dû à la nature de liaisons entre l'ATA et le cuivre. Cependant, des bandes comprises entre 650 et 450 sont observées avec le cuivre, le Cu(I)-ATA et le Cu(II)-ATA. Elles sont absentes sur le spectre de l'ATA en solution. Ces bandes sont caractéristiques des oxydes de cuivre qu'on a observés sur les figures II-10.

Des bandes similaires sont observées avec le Cu(I)-ATA, le Cu(II)-ATA et l'ATA adsorbé sur la surface du cuivre.

Une bande est observée vers 930 sur le spectre du Cu(I)-ATA et sur la surface de cuivre exposée à une solution d'ATA. Cette bande n'est pas observée sur le spectre de l'ATA en

solution ni celui du complexe Cu(II)-ATA. Cette bande caractérise donc une liaison entre le cuivre (I) et l'ATA. Ceci nous permet de trancher sur la nature de l'espèce formée par adsorption de l'ATA sur la surface de cuivre. Le complexe Cu(I)-ATA est l'espèce principale formée entre le cuivre et l'ATA. Il ne faut cependant pas exclure la formation du Cu(II)-ATA qui peut résulter d'une éventuelle oxydation du Cu(I) en Cu(II).

III.2.1.2 Polarisation anodique

La figure III-9 représente les courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations d'ATA.

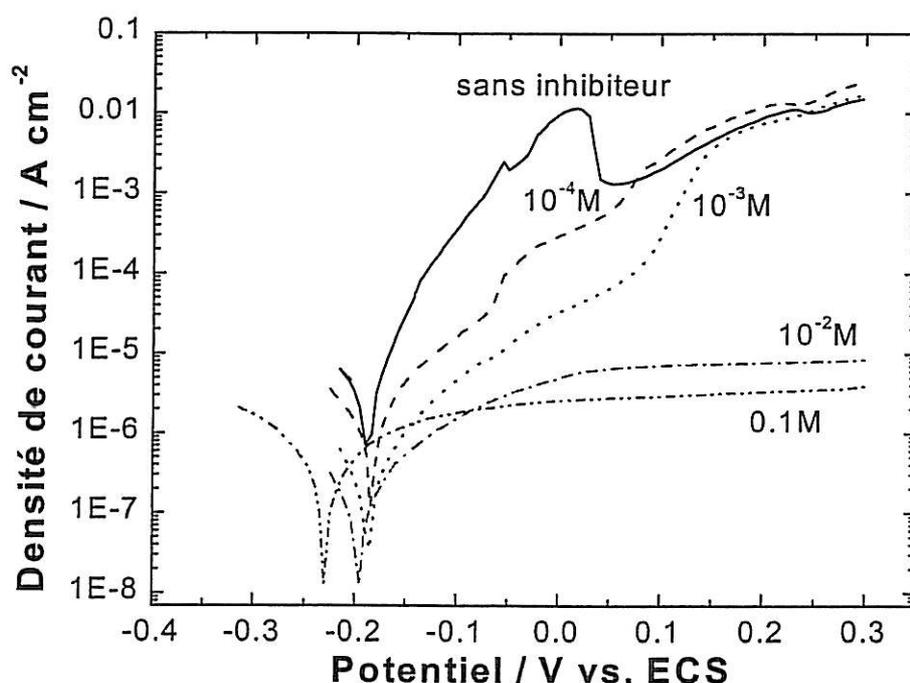


Figure III-9 : Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations d'ATA.

La figure III-9 montre que la présence d'ATA diminue les courants anodiques et cathodiques. A des surtensions élevées, l'ATA perd son efficacité lorsque sa concentration est inférieure à 10^{-3} M. Au-delà de 10^{-2} M, on note un large domaine de passivité du métal suggérant la formation d'un film d'inhibiteur à la surface du cuivre.

Les figures III-10a et III-10b représentent les courbes I-E et m-E d'une électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 0,5 M en présence de l'ATA à deux concentrations différentes, 10^{-3} et 10^{-2} M, respectivement.

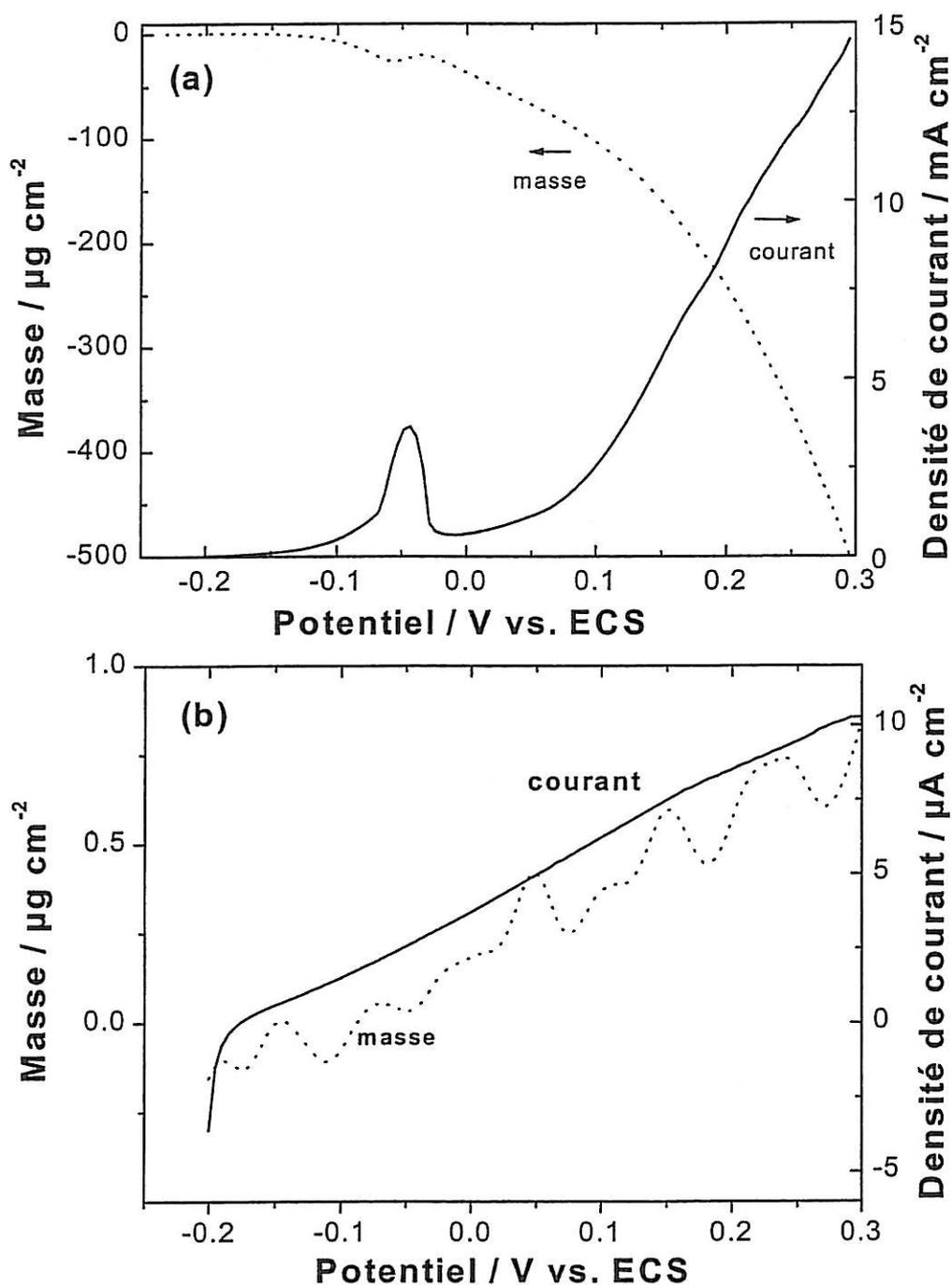


Figure III-10 : Mesures gravimétriques du cuivre dans NaCl 0,5M en présence d'ATA à deux concentrations : (a) $10^{-3} M$ et (b) $10^{-2} M$.

Ces figures montrent que le 3-amino 1,2,4 triazole ralentit notamment la réaction de dissolution du cuivre. Pour une concentration d'inhibiteur égale à $10^{-2} M$, on note un effet inhibiteur très important. Le courant observé est de l'ordre de quelques micro-Ampères. La masse croît dans tout le domaine de potentiel examiné, ce qui indique l'inhibition totale du processus de dissolution.

Le pic du courant qui précède la passivation est observé dans la même région de potentiel lorsque la concentration de l'inhibiteur est égale à 10^{-3} M, mais son intensité est divisé par 5. Pour les potentiels supérieurs à 0,1V, l'effet inhibiteur diminue considérablement pour disparaître complètement à de plus fortes surtensions où le métal se dissout à l'état bivalent.

On a calculé également la masse apparente des différentes espèces formées à la surface du cuivre en présence d'inhibiteur à partir de l'équation II-30. Les résultats de ce calcul, relatifs à la concentration d'ATA de 10^{-3} M, sont représentés sur la figure III-11. Par contre, aucune analyse détaillée pour la concentration 10^{-2} M n'est décrite ici à cause de la faible variation de masse.

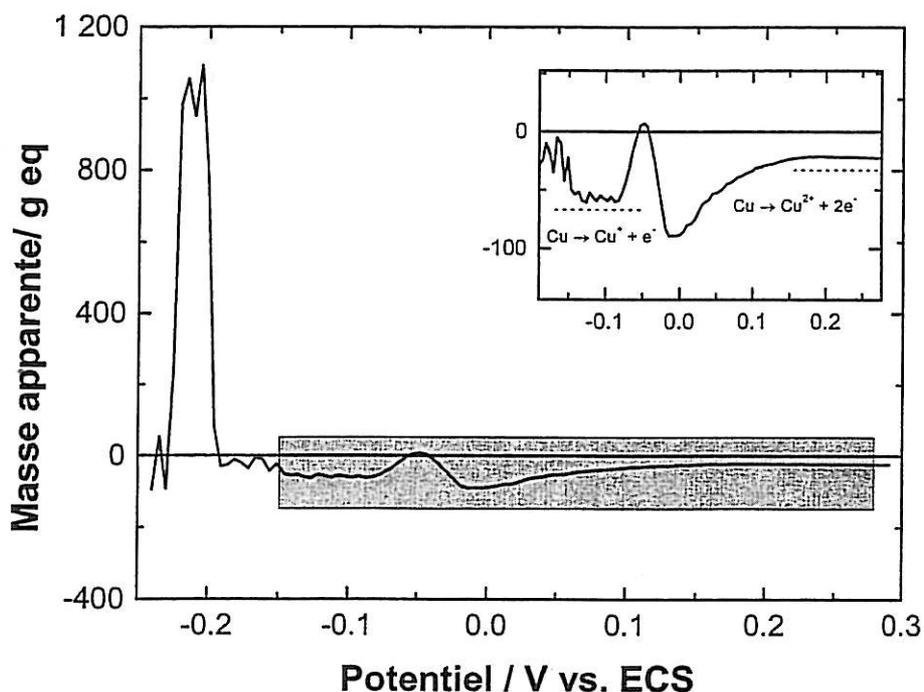


Figure III-11 : Evolution en fonction du temps de la masse apparente calculée par la loi de Faraday à partir des variations de masse et de courant représentées sur la figure III-10a.

A partir de la figure III-11, on note que la masse équivalente est excessivement grande jusqu'à $-0,21$ V. Cette augmentation correspond à l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique sans transfert de charge ; le processus est donc purement chimique.

La variation de masse dans cet intervalle de potentiel est égale à 731 ng.cm^{-2} . Si on suppose que cette variation de masse correspond uniquement à l'adsorption d'inhibiteur, on peut calculer le nombre de molécules d'ATA adsorbées à la surface de cuivre. Dans ce cas, on aura $5,5 \cdot 10^{14}$ molécules d'ATA adsorbées par unité de surface, soit environ 0,4 molécules d'ATA par atome de cuivre.

Entre $-0,14$ et $-0,08$ V, la masse apparente est égale à -63 g eq, cette valeur correspond exactement à la dissolution du cuivre en cuivre monovalent.

On note ensuite une augmentation de cette masse pour atteindre une valeur maximale de 7 g eq au potentiel $-0,05$ V. On peut attribuer cette masse à la formation de Cu_2O à la surface du métal au même temps que la dissolution du cuivre.

Pour $E > 0,14$ V, la masse apparente se stabilise vers une valeur de -20 g eq, valeur supérieure à -32 g eq normalement attribuée à la dissolution du cuivre en cuivre bivalent. Ceci peut être expliqué par la formation de CuO en parallèle avec la dissolution du cuivre.

Le rôle de l'ATA est donc de ralentir la vitesse de dissolution anodique du cuivre par formation du film de complexe Cu(I)-ATA . Ce qui renforce les propriétés auto-protectrice du cuivre par formation de film de Cu_2O en particulier en milieu chloruré. Cette espèce en revanche ne semble pas modifier le mécanisme de dissolution du cuivre.

III.2.2 Effet du bitriazole sur le comportement du cuivre dans $\text{NaCl } 0,5\text{M}$

Dans cette partie, on donne quelques résultats obtenus avec le bitriazole essentiellement au potentiel du circuit ouvert. L'évolution du potentiel du circuit ouvert et la masse en fonction du temps du cuivre en présence de 10^{-2}M de bitriazole (BITA) sont représentées sur la figure III-12.

On note que le potentiel de corrosion (figure III-12a) croît dès les premières minutes d'immersion vers des potentiels plus positifs.

La variation de masse de l'électrode en fonction du temps représentée sur la figure III-12b montre trois zones différentes : une diminution presque linéaire au début et jusqu'à 7 heures d'immersion, ceci correspond à la dissolution du cuivre. Ensuite, la masse augmente avec le temps pour se stabiliser au bout de 15 heures d'immersion. Au-delà de cette période, la masse reste pratiquement constante. Ce comportement indique une adsorption de l'inhibiteur qui entraîne la formation d'un film stable à la surface du cuivre. Cependant, la diminution de masse en début d'immersion indique que l'adsorption de l'inhibiteur n'est pas immédiate contrairement au cas de l'ATA pour une concentration similaire. On peut conclure que la dissolution du métal au début est indispensable pour activer le processus d'adsorption du BITA sur le substrat métallique.

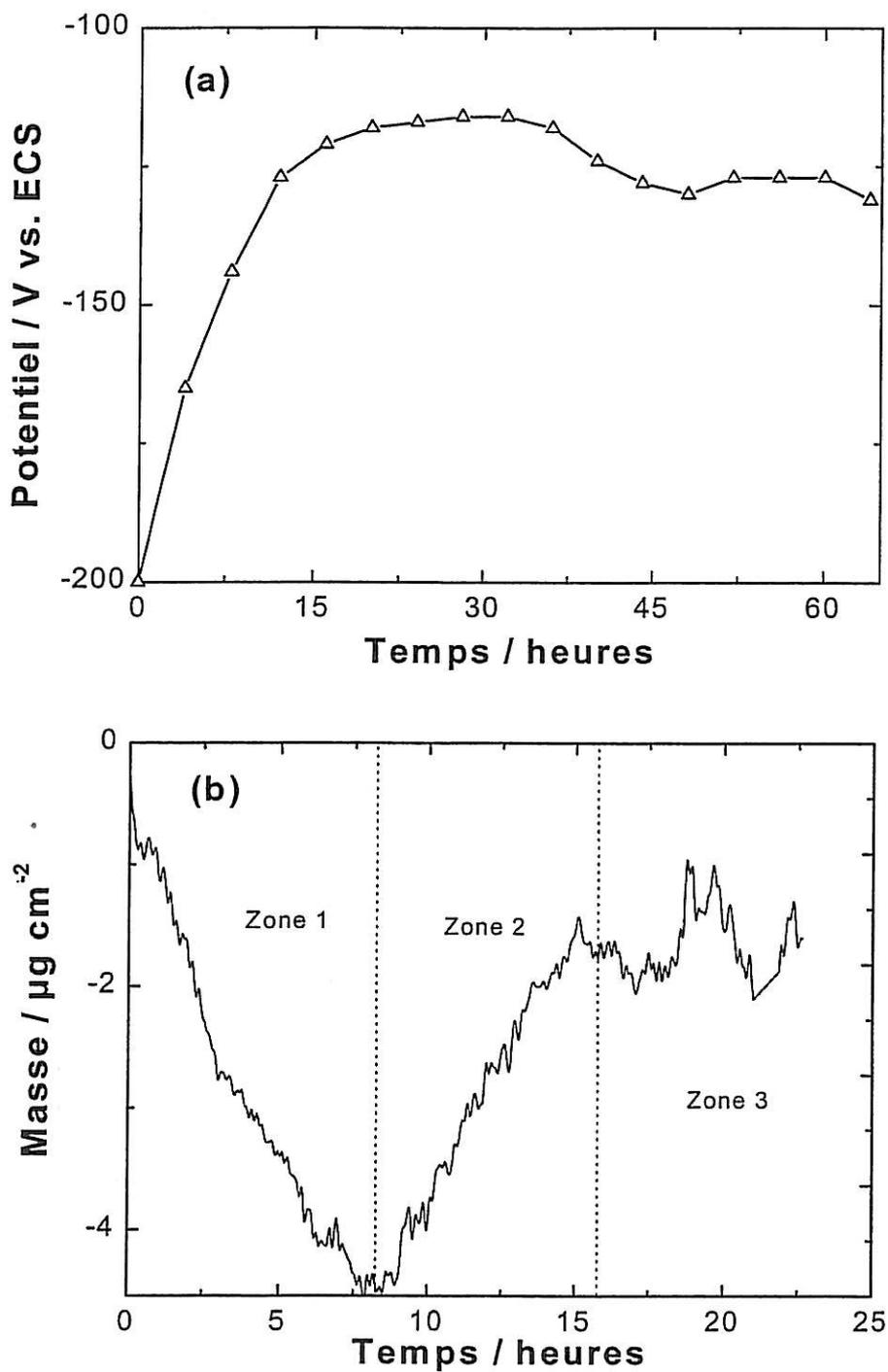


Figure III-12 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion (a) et la masse (b) du cuivre exposé à une solution de NaCl 0,5M en présence du bitriazole à 10⁻²M.

La figure III-13 représente des diagrammes d'impédance obtenus sur une électrode de cuivre dans NaCl 0,5M en présence de $10^{-2}M$ de BITA à des temps d'immersion variables.

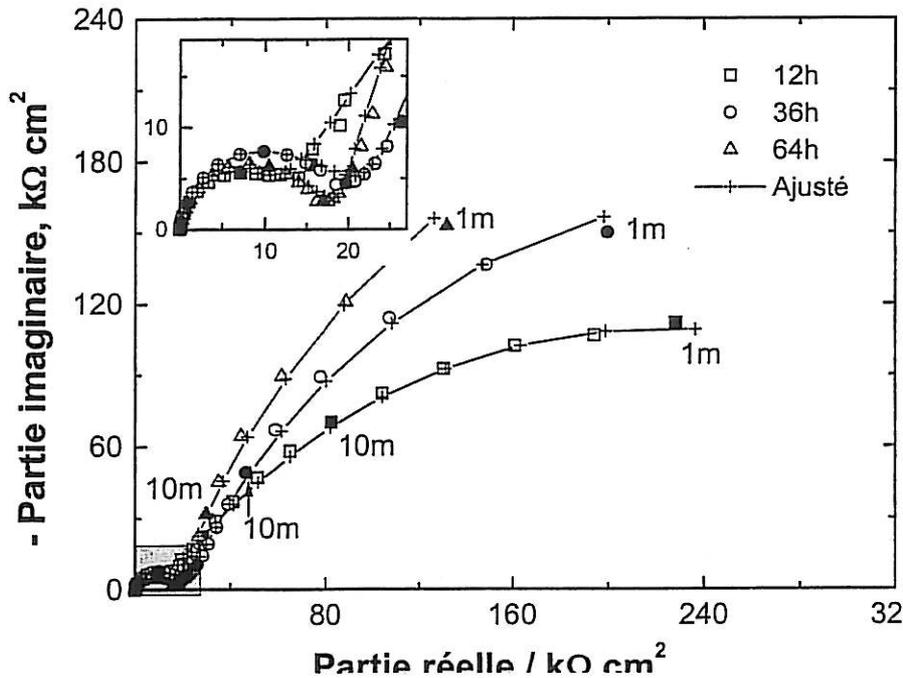


Figure III-13 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de cuivre massif dans NaCl 0,5M en présence du BITA à $10^{-2}M$ de concentration à différents temps d'immersion.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface, deux boucles ont été observées. L'impédance globale augmente avec le temps d'immersion. Les résultats d'ajustements de paramètres sont représentés sur la figure III-14 :

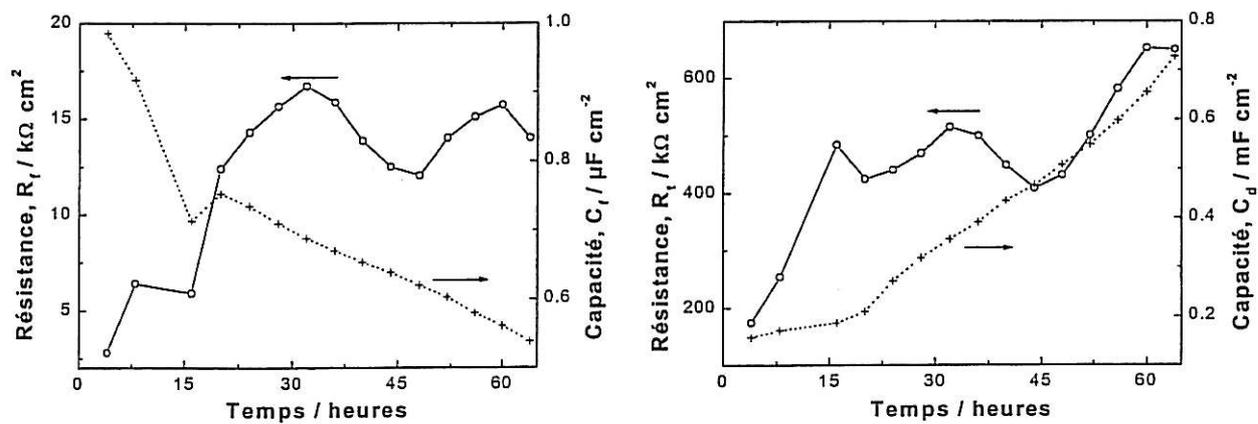


Figure III-14 : Résistances et capacités interfaciales : Cu / NaCl 0,5M + BITA $10^{-2}M$.

La boucle en très hautes fréquences est liée à la capacité du film C_f en parallèle avec la résistance du film R_f .

C_f est de l'ordre de $1\mu\text{F cm}^{-2}$ au début de l'immersion puis diminue avec le temps vers des valeurs autour de $0,5\mu\text{F cm}^{-2}$. En parallèle, R_f augmente avec le temps, elle est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{k}\Omega\text{ cm}^2$.

La boucle en basses fréquences est reliée à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. On note une augmentation de la résistance de transfert de charge avec le temps indiquant un renforcement du pouvoir inhibiteur du bitriazole avec le temps. Toutefois, le pouvoir inhibiteur du BITA reste moins important que celui de l'ATA vu les valeurs de la résistance de transfert de charge. En parallèle, la capacité de double couche augmente avec le temps, ce qui est anormale vu la variation de R_t . Ce comportement est peut être lié au complexe Cu(I)-BITA qui présente une certaine conductivité électronique. Son accumulation conduit à l'augmentation de C_d .

III.2.3 Effet inhibiteur du 2-mercaptobenzimidazole sur le comportement du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M

Dans cette partie, nous examinons le pouvoir d'inhibiteur d'un composé organique contenant l'azote et le soufre comme centre actif, le 2-mercaptobenzimidazole (MBIH) représenté sur la figure I-10b. L'électrolyte est constitué de NaCl 0,5M en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ M de MBIH, nous nous sommes limités à cette concentration parce que le MBIH se dissout difficilement dans ce milieu.

III.2.3.1 Comportement au potentiel du circuit ouvert

L'évolution du potentiel de circuit ouvert est représentée sur la figure III-15. Ce potentiel évolue d'une manière similaire aux autres inhibiteurs (ATA et BITA). Le potentiel à l'état stable est d'environ -0.12 V, ce qui correspond à la zone où Cu_2O est stable selon le diagramme potentiel-pH de Bianchi (Figure II-3).

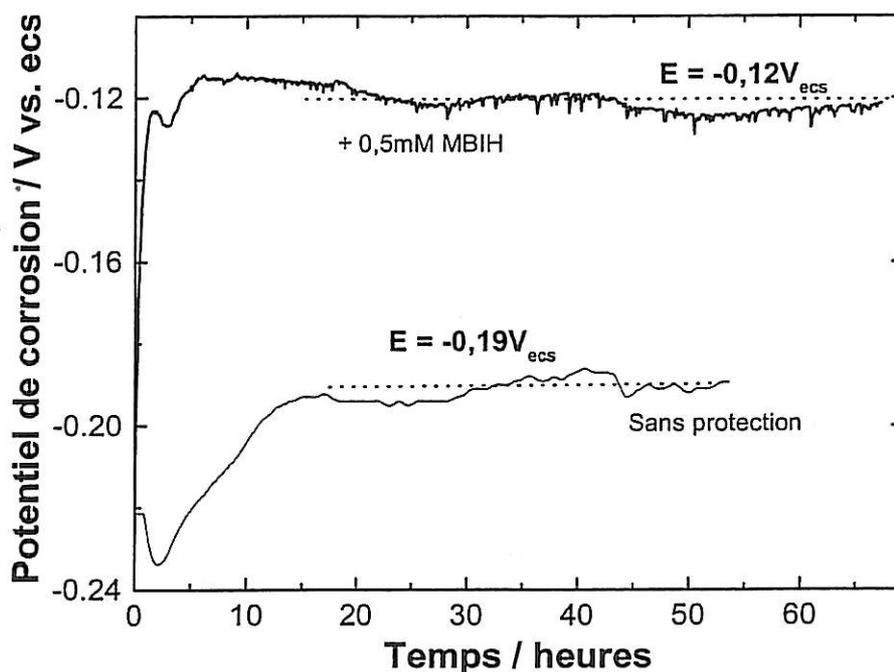


Figure III-15 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion de l'électrode de cuivre massif exposée à une solution de NaCl 0,5M à $5 \cdot 10^{-4}$ M de MBIH.

III.2.3.1a Mesures gravimétriques

La figure III-16 représente la variation de masse du cuivre en fonction du temps dans NaCl 0,5M en absence et en présence de 0,5mM du MBIH.

On note que la masse augmente avec le temps pendant toute la durée de la mesure, le gain de masse atteint $4\mu\text{g cm}^{-2}$. Ce gain de masse peut être attribué à la formation du complexe Cu-MBIH. A partir de cette évolution, on ne peut rien conclure sur la vitesse de corrosion du cuivre.

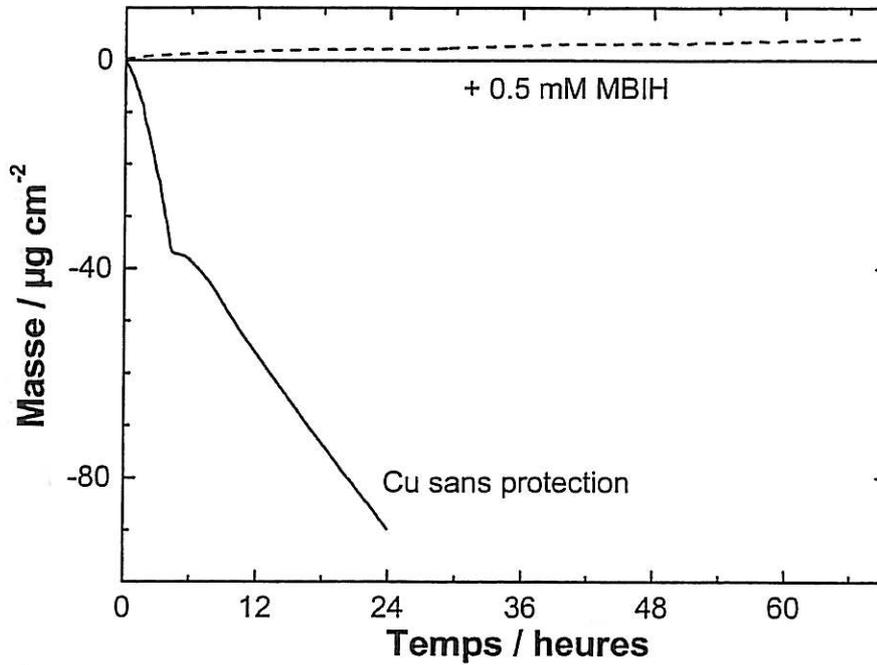


Figure III-16 : Variation de la masse de l'électrode de cuivre massif en fonction du temps dans NaCl 0,5M sans et avec du MBIH à $5.10^{-4}M$.

III.2.3.1b Mesure d'impédance électrochimique

La figure III-17 représente des diagrammes d'impédance enregistrés sur une électrode de cuivre massif en présence de $5 \cdot 10^{-4} M$ de MBIH après deux heures d'immersion.

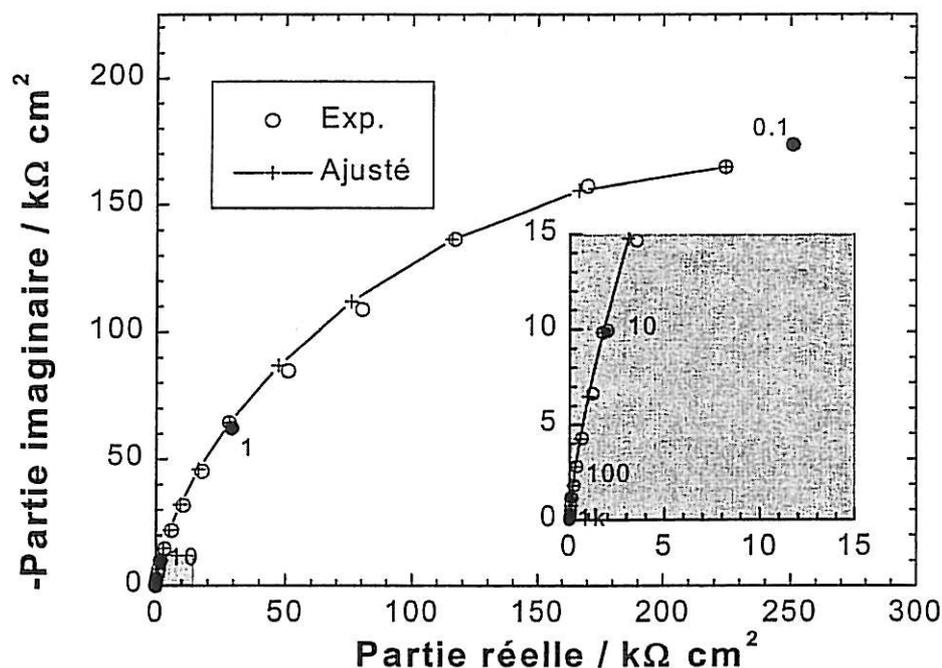


Figure III-17 : Diagrammes d'impédance du cuivre dans NaCl 0,5M en présence du MBIH à $5 \cdot 10^{-4} M$ de concentration après deux heures d'immersion.

Les diagrammes d'impédance en présence du MBIH présentent également deux boucles capacitives. Même si on ne distingue pas clairement les deux boucles sur la figure III-18, l'ajustement de paramètres ne peut se faire correctement qu'avec les deux constantes de temps. Une boucle en haute fréquence due à la capacité du film en parallèle avec la résistance de film et la boucle basses fréquences correspondant à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge.

La figure III-18 représente l'évolution des paramètres interfaciaux : résistances et capacités en fonction du temps dans les mêmes conditions.

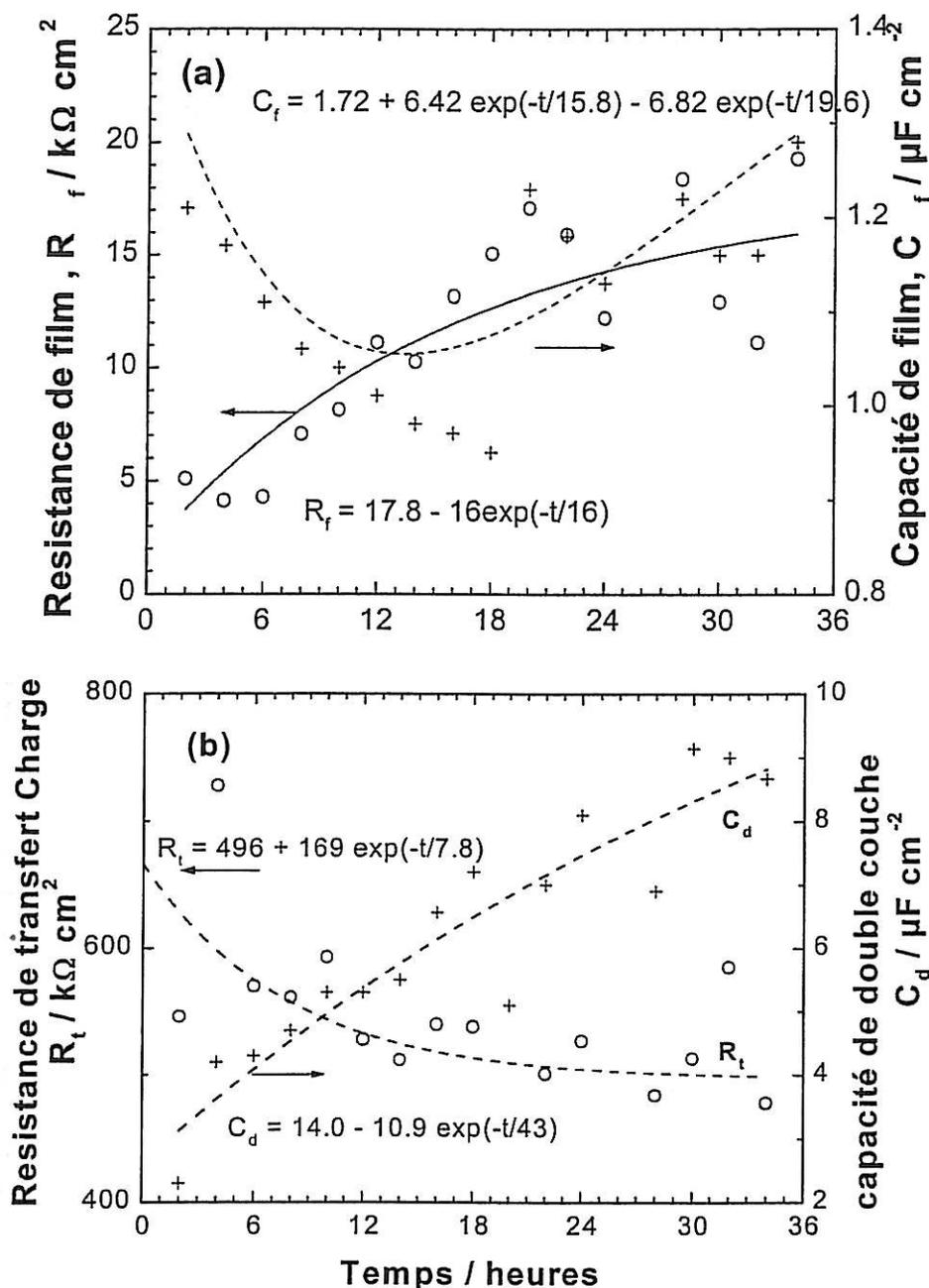


Figure III-18 : Résistances et capacités interfaciales : Cu / NaCl 0,5M + MBIH $5 \cdot 10^{-4} M$.

On note une légère décroissance de la capacité du film qui reste aux environs de $1 \mu\text{F cm}^{-2}$ durant toute la mesure. Cette valeur est similaire à la valeur obtenue en absence d'inhibiteur. Ceci indique la formation d'un film mince à la surface du cuivre. La décroissance initiale de capacité peut être associée à la formation de complexe Cu-MBIH alors que l'augmentation ultérieure peut expliquer un changement vers une structure plus compacte.

La résistance de film augmente avec le temps pour atteindre une valeur stationnaire après 20h d'immersion. Cette résistance est nettement plus grande que celle obtenue avec le cuivre sans

protection. Ceci indique que le complexe Cu-MBIH forme une bonne barrière contre la conduction ionique.

La capacité de double couche croît avec le temps, en parallèle, la résistance de transfert de charge décroît. Ceci indique que l'inhibiteur perd un peu de son efficacité avec le temps. Cependant, la valeur de la résistance de transfert de charge reste supérieure à celle obtenue en absence de protection.

III.2.1.2 Polarisation anodique

La figure III-9 représente les courbes I-E et m-E d'une électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 0,5 M en présence du MBIH à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M.

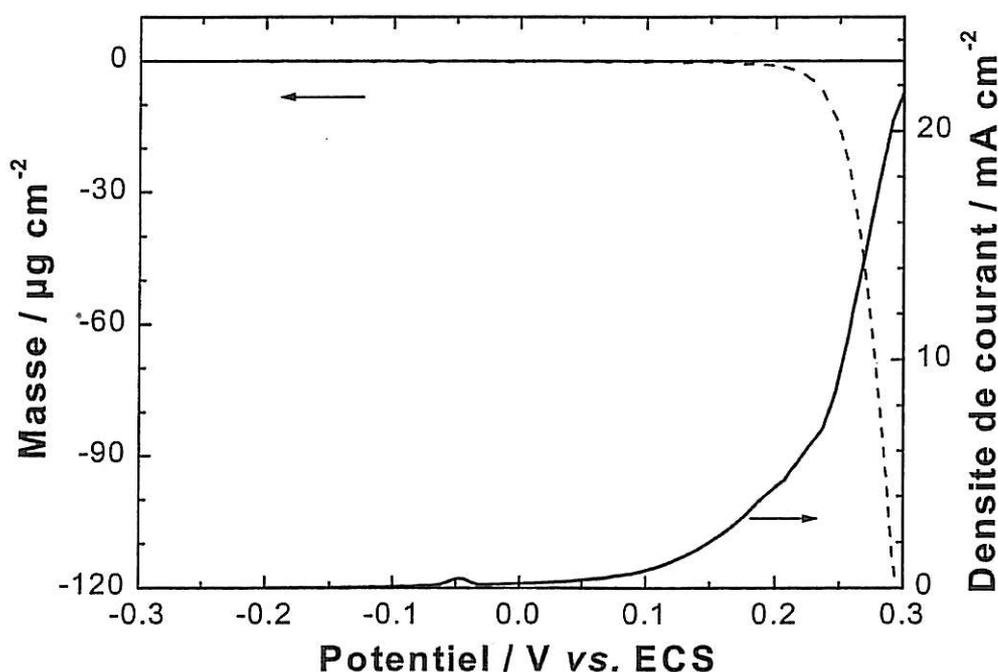


Figure III-19 : Mesures gravimétriques du cuivre dans NaCl 0,5M en présence du MBIH à une concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M.

La figure III-19 montre que le MBIH limite notablement la dissolution du cuivre. Le pic anodique qui précède la passivation du cuivre est observé pour le même domaine de potentiel mais son intensité est divisée par 35 par rapport à celui observé en absence du MBIH. Au-delà du potentiel de 0,25V, l'effet protecteur du MBIH n'est plus observé.

La masse change très légèrement jusqu'à 0,2V, au-delà, la masse décroît d'une façon continue. Contrairement au cas de l'ATA, en présence du MBIH, le calcul de la masse apparente ne

donne aucune information sur la nature des espèces qui se forment à la surface du cuivre ni sur la valence de dissolution, le résultat est très aléatoire en raison de la faible variation de masse.

III.3 DISCUSSIONS

A partir de cette étude sur l'inhibition de la corrosion du cuivre par les trois composés organiques, nous constatons d'une façon générale un pouvoir d'inhibiteur satisfaisant. Ils sont tous principalement des inhibiteurs anodiques et agissent en formant un film de complexe Cu-inhibiteur plus ou moins compact et protecteur. L'ATA qui a été testé à différentes concentrations révèle une diminution de la vitesse de corrosion du cuivre sans changement du mécanisme de dissolution. Ce phénomène a été déjà mis en évidence dans les travaux de Petkova et al sur l'inhibition de la corrosion du cuivre par le gamma-pyrodiphenone [29]. En présence de 0,1M d'ATA, le spectre d'impédance présente deux constantes de temps en début d'immersion, la première liée à la propriété diélectrique du film superficiel, la capacité en parallèle avec la résistance de film. La seconde représente l'interface métal / électrolyte, c'est-à-dire la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. Cependant, la seconde constante de temps est masquée au-delà de 12h d'immersion et seule la première boucle associée aux propriétés du film superficiel est observée. Ceci indique la formation d'un film d'inhibiteur sur la surface du métal qui constitue une barrière et se comporte comme un revêtement de surface. L'ATA présente un effet protecteur plus important à 10^{-3} M qu'à 10^{-2} M.

En présence du bitriazole, l'effet inhibiteur est moins important mais reste significatif. La microbalance à cristal de quartz montre que la dissolution du métal au début est une étape nécessaire pour activer l'adsorption de cet inhibiteur et former une couche protectrice. En comparant son comportement avec celui d'ATA, on peut conclure que la fonction amine est responsable de l'adsorption immédiate d'ATA contrairement au BITA.

En présence du MBIH, on note un comportement similaire à l'ATA sauf que dans ce cas on était limité par la concentration en raison de la faible solubilité de cet inhibiteur en milieu aqueux neutre.

III.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Proter and Gamble, *British Patent*, N° 652 (1947) 339.
- [2] I. Dugdale, J. B. Cotton, *Corros. Sci.* **3** (1963) 69.
- [3] F. Mansfeld, T. Smith and E. Parry; *Corrosion* **27** (1971) 289.
- [4] F. Mansfeld and T. Smith; *Corrosion* **29** (1973) 105.
- [5] S. Thibault; *Corros. Sci.* **17** (1977) 701.
- [6] F. El-Taib Heakal and S. Haruyama; *Corros. Sci.* **20** (1980) 887.
- [7] M. Fonsati, F. Zucchi, and G. Trabanelli; *Electrochim. Acta* **44** (1998) 311.
- [8] N. Morito and W. Suetaka; *Nippon Kinkozu Gakkaishi* **35** (1971) 1165.
- [9] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.* **18** (1978) 39.
- [10] A. D. Modestov, G. D. Zhou, Y. P. Wu, T. Notoya and D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.* **36** (1994) 1931.
- [11] G. W. Poling, *Corros. Sci.* **10** (1970) 359.
- [12] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1011.
- [13] D. Jope, J. Sell, H. W. Pickering, D. L. Allara, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2170.
- [14] C. Fiaud, Proceedings of the eighth European Symposium on corrosion inhibitors (8 SEIC), *Ann. Univ. Ferarara*, **929** (1995).
- [15] E. M. M. Sutter, F. Ammeloot, M. J. Pouet, C. Fiaud, R. Couffignal, *Corros. Sci.* **41** (1999) 105.
- [16] M. Musiani, G ; Mengoli, M. Fleischmann and R. B. Lowry, *J. Electroanal Chem.* **217** (1987) 187.
- [17] M. Ohsawa and W. Suetaka, *Corr. Sci.* **19** (1979) 709.
- [18] J. C. Marconata, L. O. Bulhoes and M.L. Temperini, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 771.
- [19] G. Trabanelli, F. Zucci, G. Brunoro, V. Carassiti, *Werkst. Korros* **24** (1973) 602.
- [20] M. Fleischmann, G. Mengoli, M. M. Musiani, C. Pagura, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 1591.

-
- [21] M. Fleischmann, I. R. Hill, G. Mengoli, M. M. Musiani, J. Akhavan, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 879.
- [22] A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Moukhliasse, S. Kertit, and K. Elkacemi, *Annales de chimie Science des Matériaux*, **25** (2000) 437.
- [23] A. Laachach, M. Aouial, A. Srhiri, A. BenBachir; *J. Chim. Phys.* **89** (1992) 2011.
- [24] A. Shrirri, B. Trachli, N. Hajjaji, M. Keddami, H. Takenouti, A. Frignani, F. Zucchi, 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez:V, Suppl. N. 11*, (2000) 627.
- [25] B. Trachli, M. Keddami, A. Srhiri, H. Takenouti, *Journées d'Electrochimie 2001 (CA10-42)*, 5-8 Juin 2001, Marrakech (Maroc).
- [26] S. Kertit, F. Chaouket, A. Srhiri, M. Keddami, *Journal of Applied Electrochem.* **24** (1994) 1139.
- [27] F. Mansfeld and T. Smith, *Corrosion*, **29** (1973) 105.
- [28] Gi. Xue and Qinpin Dai, *Spectroscopy Letters*, **27** (1994) 341.
- [29] G. Petkova, E. Sokolava, , S. Raicheva and P. Ivanov; *Brit. Corros. J.* **31** (1996) 55.
- [30] G. Petkova, E. Sokolava, S. Raicheva, *Commun. Acad. Bulg. Sci. (Chimie)* **27** (1994) 384.
- [31] G. Petkova, E. Sokolava, , S. Raicheva and P. Ivanov; *J. of Appl. Electrochem.* **28** (1998) 1067.
- [32] R. Gasparac and E. Stupnisek-Lisac; *Corros. Sci.* **55** (1999) 1031.
- [33] E. Stupnisek-Lisac, V. Cinotto, and D. Reichenbach; *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 117.
- [34] E. Stupnisek-Lisac, A. Loncaric-Bozic, and I. Cafuk; *Corrosion* **54** (1998) 713.

CHAPITRE IV

**ELECTROPOLYMERISATION ET POUVOIR PROTECTEUR DE FILMS
POLYMERES SUR LA CORROSION DU CUIVRE DANS NaCl 0,5M**

IV.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

La formation de films polymères sur des surfaces métalliques par voie électrochimique a été largement étudiée depuis 1970, cette procédure s'appelle l'électropolymérisation in situ. En comparaison avec le procédé d'électrophorèse, l'électropolymérisation présente des avantages : le film peut se former in situ, il est souvent uniforme et adhérent à la surface métallique, en plus l'électropolymérisation peut s'effectuer sur des surfaces de différentes formes.

Ces films polymères possèdent différentes propriétés physico-chimiques et électrochimiques ce qui ouvre un champ d'application très large. On distingue des polymères isolants, semi-conducteurs et conducteurs. Les polymères conducteurs sont très utilisés dans les équipements antistatique, l'électrocatalyse [1], l'électronique (transistors) [2], les dispositifs électrochromiques [3] et aussi pour les batteries réversibles [4]. Récemment, des recherches ont été menées pour caractériser les propriétés anticorrosion de ces polymères conducteurs, notamment dans le cas de la poly-aniline [5-9] et du poly-pyrrole [10] sur le fer et l'acier.

Cependant, les applications anticorrosion ont été consacrées en majorité aux polymères isolants. L'élaboration de films organiques possédant des propriétés anticorrosion a été réalisée par plusieurs auteurs, citons particulièrement les travaux des équipes de Mengoli [11-13] et de Lacaze [14-16].

L'oxydation et la réduction de différents monomères organiques, comme les dérivés du benzène substitué, les complexes organométalliques, les composés hétérocycliques ont été exposées dans la littérature [17-19].

Pham et al [16] ont étudié les films polymères à base de phénol. Ils ont préparé une série de films polymères qui possèdent des propriétés protectrices importantes pour le fer et l'acier. Ces films sont préparés par oxydation anodique du phénol substitué par des groupements fonctionnels Ester. Des films polymères préparés par électropolymérisation cathodique ont été également étudiés. Fauvarque et Shiavon [20-21] ont étudié la synthèse du poly (1,4-phenylène) et du poly (2,5,-thienylène). Sekine et al [22] ont préparé différents polymères sur l'acier par électro-oxydation et électro-réduction et la meilleure résistance à la corrosion est obtenue par le poly (2-vinylpyridine) préparé cathodiquement et traité thermiquement à 120°C pendant 30 min. Bruyne et al [23] ont étudié également l'électropolymérisation cathodique du 2-vinylpyridine sur des substrats de Zinc.

Récemment, des études sur la résistance à la corrosion du cuivre recouvert de films polymères ont été réalisées [9]. Pagetti et al. ont [24] étudié le mécanisme de formation d'un nouveau polymère isolant à base du 2-hydroxybenzothiazole (2-OHBT) sur des électrodes de platine, fer et de cuivre. L'électropolymérisation de ce composé est réalisée par oxydation anodique en milieu eau-méthanol (50 vol%) alcalin. L'observation de la surface montre la formation d'un film transparent, son épaisseur a été estimée inférieure à $0,1\mu\text{m}$ par interférométrie. Les propriétés isolantes de ce film polymère sont plus importantes sur le cuivre et le fer que sur le platine. Le mécanisme d'électropolymérisation proposé repose sur un Couplage C-O qui conduit à une propagation de la chaîne polymérique.

Les propriétés anticorrosion de ce nouveau film ont été examinées sur une électrode de cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M par des méthodes stationnaires et des mesures d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation anodique pour une électrode de cuivre recouverte de ce film polymère montrent un large domaine de passivation, s'étendant de $-0,180\text{ V/ECS}$ à $0,125\text{ V/ECS}$, suivie d'une région de transpassivité aux potentiels élevés due à la détérioration du film. Par les mesures d'impédance électrochimique, l'évaluation de la résistance de polarisation montre une décroissance du pouvoir protecteur du film polymère avec le temps.

Ben Bachir et al. ont étudié les propriétés anticorrosion du poly-aminophénol (PAP) dans NaCl 0,5M par la spectroscopie d'impédance électrochimique et la perte de masse [25]. Le polymère est formé par oxydation électrochimique du 2-aminophénol dans un mélange eau-méthanol alcalin. Ce film polymère réduit considérablement la vitesse de corrosion du cuivre.

Kertit et al. [26] ont été les premiers à proposer la possibilité d'électropolymérisation du 3-amino 1,2,4 triazole (ATA) sur des substrats métalliques. Leur étude a été menée sur des substrats de platine et de cuivre dans une solution alcaline de mélange eau-méthanol à 50% en volume. La voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, le microscope électronique à balayage ont été utilisés d'une part pour caractériser la formation du film polymère et d'autre part pour évaluer son pouvoir protecteur. Ils ont mis en évidence la formation, sur l'électrode de cuivre, d'un film mince et isolant de couleur jaunâtre. Le film ainsi formé subit un traitement thermique à 100°C durant 30 min avant de l'exposer au milieu agressif pour évaluer ses propriétés anticorrosion. La présence du poly-ATA sur l'électrode de cuivre diminue les courants anodiques et cathodiques.

Ils proposent un mécanisme d'électropolymérisation par déprotonation de la fonction amine –NH₂ en milieu basique comme dans le cas de l'aniline [27] et l'anion ainsi formé subit une oxydation in situ à la surface de l'électrode conduisant à la formation du radical libre. Récemment, nous avons étudié l'électropolymérisation du 3-amino 1,2,4 triazole sur substrats de cuivre dans une solution alcaline de méthanol. La cinétique d'électropolymérisation ainsi que le pouvoir protecteur du film formé ont été étudiés par la voltammétrie cyclique, la microbalance à cristal de quartz et la spectroscopie d'impédance électrochimique [28-29].

Pour tirer profit des propriétés intéressantes du MBIH : sa grande solubilité en milieu alcalin, sa faible solubilité en milieu aqueux neutre et sa stabilité thermique élevée ($T_f = 301-305^\circ\text{C}$), Pagetti et al. [30] ont proposé l'électropolymérisation de ce composé en milieu alcalin sur des substrats de cuivre et de fer. Ils trouvent que la protection assurée par ce polymère est meilleure sur le cuivre que sur le fer, ceci s'explique par la grande affinité du MBIH pour le cuivre. Leurs films étaient formés dans un mélange eau / méthanol à 50% en volume en présence de KOH 0,1M et du monomère à 0,1M.

Un mécanisme est proposé après l'identification de l'espèce polymérisée par la spectroscopie IR et la spectroscopie de masse. Les résultats obtenus par ces méthodes montrent que l'électro-oxydation du MBIH procède par un clivage de la liaison C=S et une déprotonation partielle du pyrrole. La propagation de la chaîne polymérique relève de l'oxydation du groupe amino de l'hétérocycle, cette oxydation est confirmée par le deuxième pic observé sur les voltammogrammes. Le disulfide est le produit majoritaire de cette réaction et le couplage C-S est mis en évidence. Le mécanisme d'électropolymérisation est le suivant :

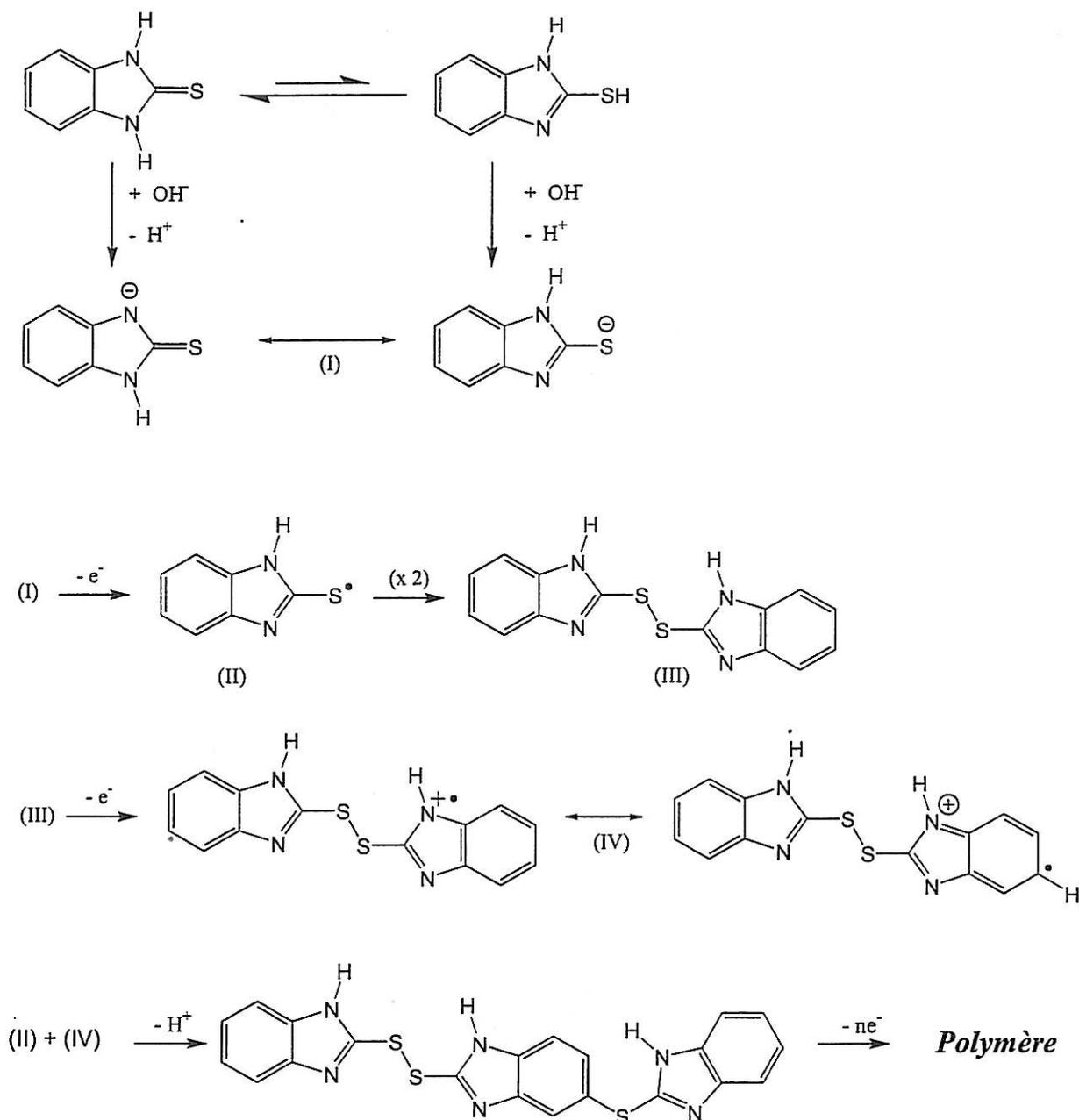


Figure IV-1 : Mécanisme de polymérisation du 2-mercaptobenzimidazole.

Dans des travaux récents, nous avons également étudié l'électropolymérisation du MBIH sur des substrats de cuivre. la cinétique d'électropolymérisation a été étudiée principalement par voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et microbalance à cristal de quartz [31-33]. Le pouvoir protecteur du poly-MBIH contre la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M a été évalué essentiellement par des mesure de microbalance à cristal de quartz et de la spectroscopie d'impédance électrochimique [34-36].

L'objectif de cette partie de l'étude est donc de préparer des films polymères par voie électrochimique sur des substrats de cuivre. On propose des films à base du 3-amino 1,2,4 triazole et le 2-mercaptobenzimidazole. Nous avons essayé d'améliorer la qualité de ces deux films polymères en intervenant sur les conditions d'élaboration de dépôt. Nous avons complété les travaux de Pagetti et de Kertit par des nouvelles expériences.

IV.2 ELECTROPOLYMERISATION ET POUVOIR PROTECTEUR DU POLY-2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

Cette partie est consacrée à l'étude du poly-2-mercaptobenzimidazole : sa cinétique de formation sur l'électrode de cuivre et son pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion de ce matériau dans un milieu aéré de NaCl 0,5M.

IV.2.1 Cinétique d'électropolymérisation

La cinétique d'électropolymérisation du MBIH a été examinée à l'aide de trois méthodes différentes: la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie à différents potentiels imposés et les mesures gravimétriques par la microbalance à cristal de quartz (MECQ).

IV.2.1.1 Voltammétrie cyclique

La figure IV-2 représente le voltammogramme obtenu au cours de la formation de poly-2-mercaptobenzimidazole (a) sur une électrode de cuivre et (b) sur une électrode de platine par un balayage cyclique de potentiel à une vitesse de 10mV s^{-1} .

Sur les deux figures, on note des pics de courant pendant le balayage de potentiel anodique (Aller), cependant, aucun pic n'a été détecté pendant le balayage cathodique (Retour). Le pic de courant apparaît aux potentiels 0,54 et 0,60 V respectivement sur le cuivre et le platine. Normalement, on observe deux pics anodiques lorsque la vitesse de balayage est plus faible alors que ce pic disparaît avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Pour la vitesse de balayage de $v = 10\text{mV s}^{-1}$, on n'observe plus le deuxième pic mais seulement un épaulement entre 0,7 et 1V sur l'électrode de cuivre et entre 0,8 et 1V pour l'électrode de platine. Un autre épaulement est observé sur électrode de cuivre entre 0,1 et 0,3V que l'on peut attribuer à la dissolution du métal et à la formation d'oxyde. Cette hypothèse sera confirmée dans ce qui suit par les mesures électrogravimétriques. Le pic observé à 0,5V est appelé pic principal dans la suite du développement. Sur une électrode de cuivre, ce pic est plus intense pour le premier cycle de potentiel et son intensité diminue avec le nombre de cycles tout en se déplaçant vers des potentiels moins anodiques. Sur une électrode de platine, aucun pic n'est observé à partir du deuxième cycle.

Ces résultats montrent que le 2-mercaptobenzimidazole subit une oxydation pour former le poly-2-mercaptobenzimidazole (pMBIH) isolant. Ce film recouvre la surface métallique et empêche toute oxydation ultérieure de se produire, ce qui limite son épaissement [37]. On remarque que la hauteur et la largeur des pics sont plus importantes avec l'électrode de cuivre

qu'avec celle de platine. Ceci peut indiquer que le film formé sur le cuivre contient des complexes Cu-MBIH et qu'il est plus perméable. Il entraîne ainsi l'apparition de pics de courant pour le deuxième et le troisième balayage.

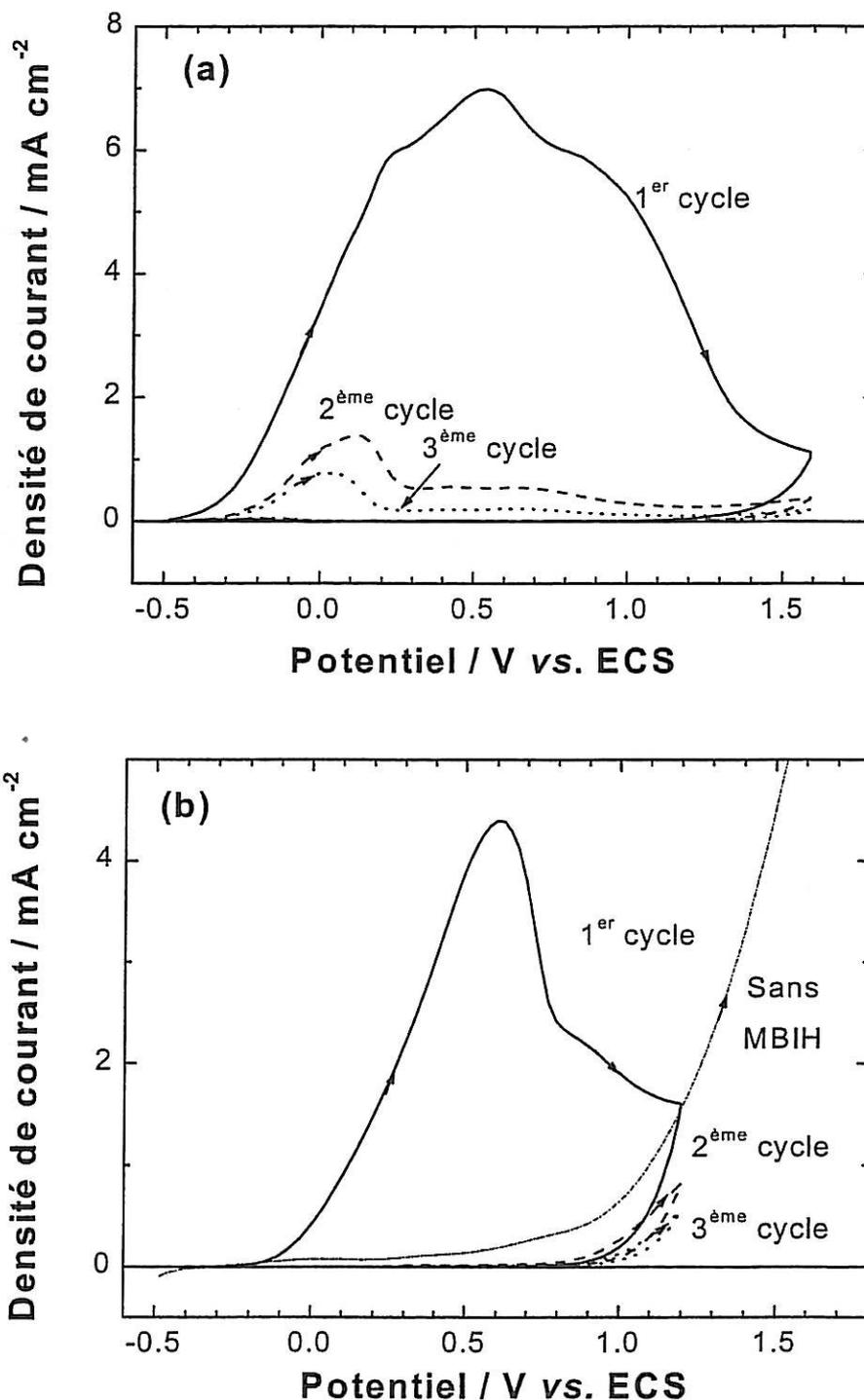


Figure IV-2: Formation du poly-2-mercaptopbenzimidazole dans une solution de méthanol contenant NaOH 0,1 M + MBIH 0,2 M. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Cuivre massif, (b) Electrode de Platine.

A titre comparatif, la courbe de polarisation obtenue sur une électrode de platine dans une solution méthanol contenant 0,1M de NaOH en absence du MBIH est présentée sur la même figure IV-2b. On note l'oxydation de l'électrolyte dans un large domaine de potentiel. Lorsque la surface de l'électrode est recouverte par le film de polymère, ce courant d'oxydation décroît mais il ne disparaît pas complètement, l'oxydation du milieu se produit donc même en présence du film polymère.

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le courant du pic anodique principal avec une électrode de platine. La figure IV-2 représente la variation de la densité de courant de ce pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Le résultat peut être exprimé selon une méthode des moindres carrés par l'équation suivante :

$$i_p = (0,87 \pm 0,14) + (0,98 \pm 0,03)\sqrt{v} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)} \quad (\text{IV-1})$$

La densité de courant du pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, ceci nous laisse supposer que le processus d'électropolymérisation est limité par la diffusion, il ne s'agit pas seulement de la diffusion dans la solution mais aussi de la diffusion à travers le film polymère formé.

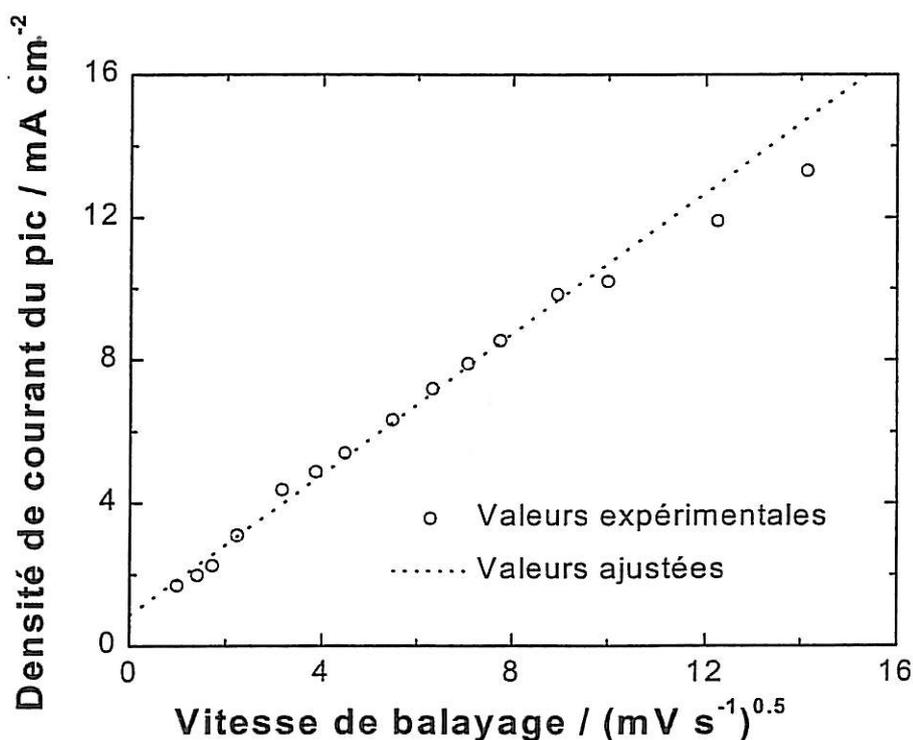


Figure IV-3: Variation de la densité du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage au cours de l'électropolymérisation du MBIH sur le platine.

IV.2.1.2 Mesures chronoampérométriques

Une électrode de cuivre est polarisée à différents potentiels, choisis à partir du voltammogramme (figure IV-2a) et situés de part et d'autre du pic de courant principal. La figure IV-4 montre les courbes chronoampérométriques obtenues dans les conditions d'électropolymérisation décrites plus haut.

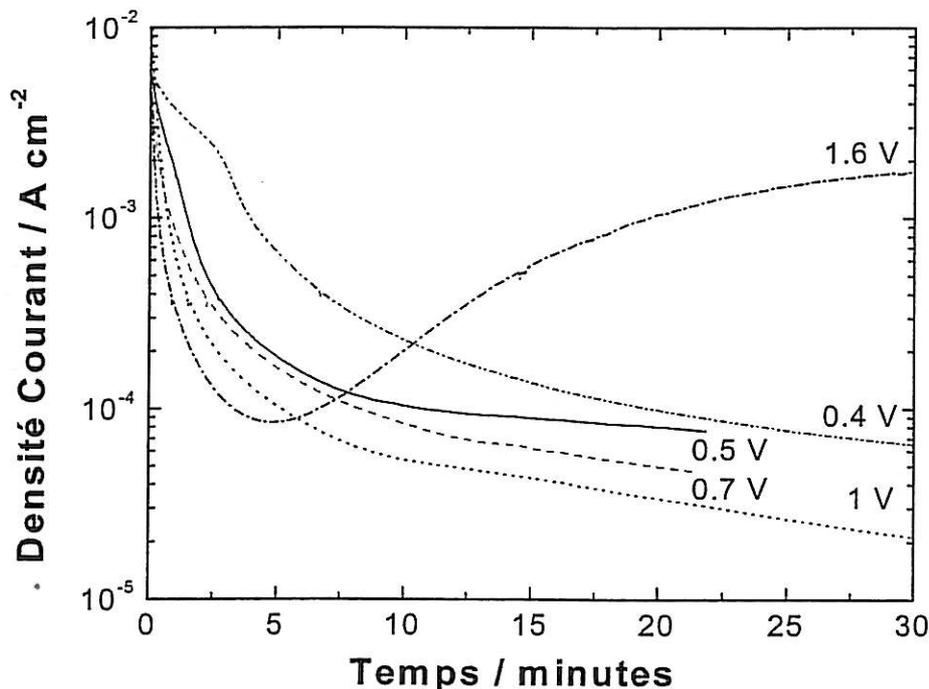


Figure IV-4: Courbes $I(t)$ obtenues avec une électrode de cuivre massif polarisée à différents potentiels durant l'électropolymérisation du MBIH dans le méthanol + NaOH 0,1 M.

Sur ces courbes, on note que le courant initial est maximal à $E = 1,6V$. Cependant, au-dessus de ce potentiel, le courant initial est identique. Lorsque le potentiel imposé est inférieur à $1,2V$, le courant décroît régulièrement avec le temps pour atteindre des valeurs plus au moins stables. Par contre, si le potentiel imposé est supérieur à cette valeur, la décroissance du courant est suivie d'une augmentation lorsque le temps atteint à peu près 5min. Cette augmentation du courant est sans doute due à l'oxydation du milieu électrolytique illustrée sur la figure IV-2b. Dans ce cas, une polarisation prolongée peut endommager le film polymère protecteur (pMBIH). Les courbes $I(t)$ obtenues peuvent être représentées par la somme de deux fonctions d'amortissement exponentielles, pour $E > 1,2V$, l'ajustement est limité à une courte durée avant l'apparition de la croissance du courant.

$$I(t) = I_{\infty} + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (IV-2)$$

Pour tous les potentiels, τ_1 est égale à 20 secondes alors que τ_2 décroît avec le potentiel de polarisation. La première constante de temps n'est pas donc reliée directement au processus d'oxydation du MBIH alors que la seconde peut être associée avec la formation du film pMBIH.

Pour examiner plus précisément la cinétique d'électropolymérisation du MBIH, nous avons réalisé des mesures gravimétriques à l'aide de la microbalance à cristal de quartz.

IV.2.1.3 Mesures gravimétriques

IV.2.1.3a Film formé à potentiel constant

Comme il a été décrit dans le chapitre traitant des conditions expérimentales, les expériences de cette partie sont réalisées sur des électrodes de cuivre électrodéposé. En imposant à l'électrode de cuivre un potentiel E , on enregistre la variation de masse, de courant et de charge en fonction du temps. Le potentiel imposé est choisi comme pour les mesures chronoampérométriques. La figure IV-5 représente la variation de masse et de charge en fonction du temps durant l'électropolymérisation du MBIH au potentiel $E = 1V$. Comme les variations de courant sont similaires aux résultats décrits au paragraphe précédent, nous ne les représentons pas ici.

La masse (m) augmente en même temps que la charge (Q) (figure IV-5a). A partir de la loi de Faraday, on peut calculer la masse apparente (M) des différentes espèces susceptibles d'être à la surface du métal pendant la formation de ce film. M est calculée à partir de l'équation II-30. La figure IV-5b représente la variation de M en fonction du temps, calculée à partir des résultats de la figure IV-5a.

La masse apparente croît rapidement dans les premières secondes de la mesure et atteint une valeur maximale de 230 g eq au bout de 13s. Au-delà, M décroît progressivement. La variation de M peut être représentée par une fonction de décroissance exponentielle jusqu'à deux minutes de la mesure au bout duquel, elle atteint une valeur de 26,5 g eq. La constante de temps évaluée pour cette décroissance est en bon accord avec celle obtenue pour la variation du courant. Au-delà de deux minutes, la masse apparente décroît pour atteindre des valeurs pratiquement nulles. Ceci indique que le courant qui traverse l'interface ne sert plus pour le processus d'électropolymérisation, il peut servir probablement pour l'oxydation de l'électrolyte (le méthanol ou l'eau ajoutée dans la solution) ou bien pour la formation des oligomères.

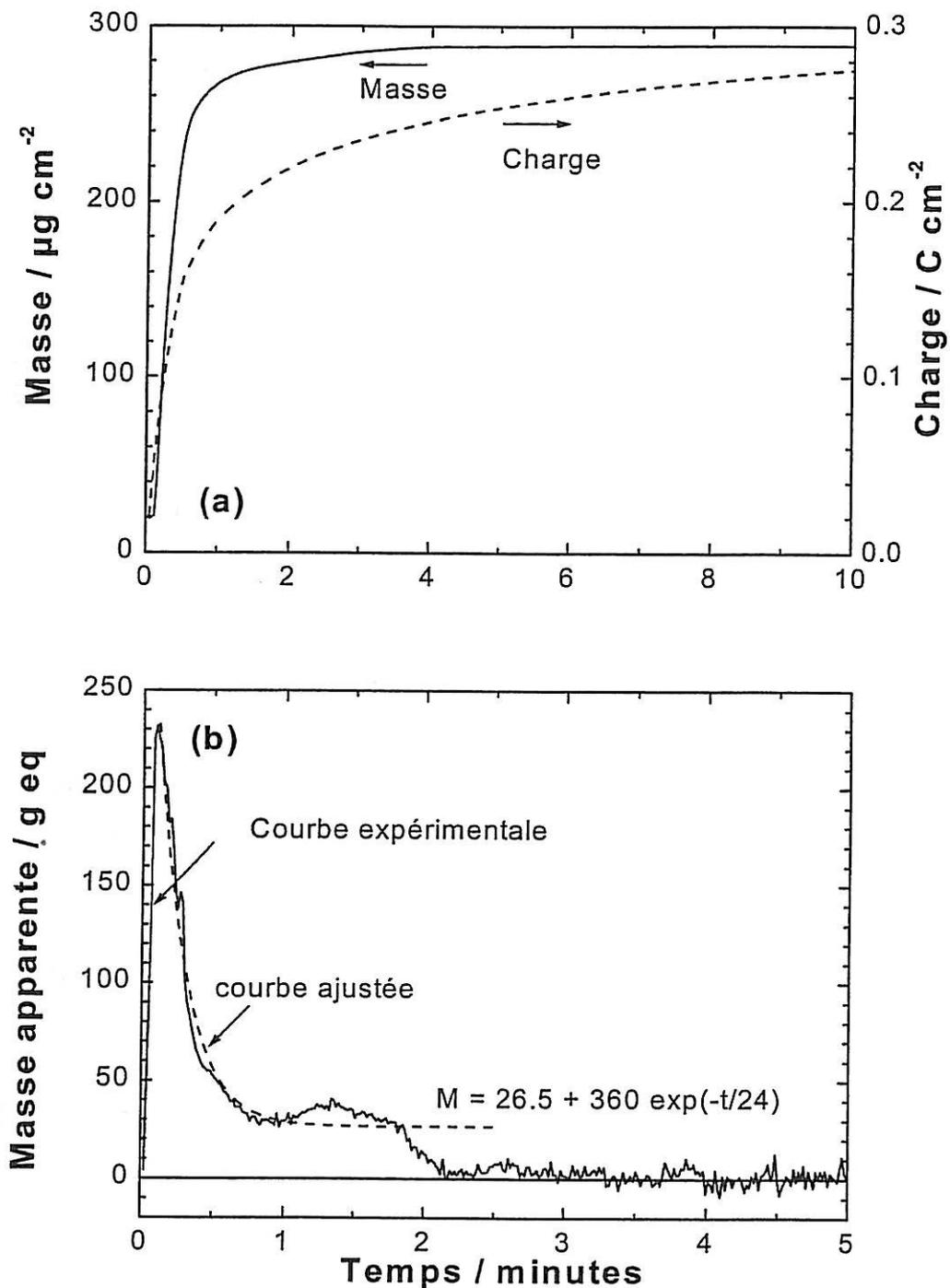


Figure IV-5: Résultats MECQ durant l'électropolymerisation du MBIH à $E=1V$. Milieu: $\text{NaOH } 0,1 \text{ M} + \text{MBIH } 0,2 \text{ M}$ dans le méthanol.

Pour justifier les valeurs trouvées pour la masse apparente, nous avons suivi ce raisonnement : si le rendement faradique de la réaction d'oxydation du 2-mercaptobenzimidazole est de 100%, on prévoit une valeur théorique de la masse apparente de l'ordre de 74g eq correspondant à deux déprotonations avec transfert de deux électrons par monomère. La

masse apparente trouvée expérimentalement correspond alors à un rendement de 35 % de la réaction de formation du pMBIH. Par ailleurs, on note que la masse apparente est très grande au début de la mesure (230 g eq), cette valeur anormale indique que lorsque l'électrode est polarisée, le processus d'adsorption du MBIH apparaît. Les molécules du MBIH sont oxydées ultérieurement sur la surface de l'électrode, la masse impliquée dans cette réaction peut être calculée à partir des variations Δm et ΔQ évaluées entre le début de la mesure et deux minutes. Etant donné que la transformation du cuivre en ions ne provoque pas de changement de masse par la microbalance, donc l'augmentation de masse observée est essentiellement due à la formation de complexe. On obtient alors une masse apparente de l'ordre de 130 g eq, le rendement faradique est de 175% pour cette hypothèse. Cela signifie que l'oxydation n'est pas complète et que le complexe Cu-MBIH reste dans le film polymérique ou bien que le film contient des espèces non chargées comme les molécules d'eau.

Pour examiner l'effet du potentiel imposé, on présente la variation de la masse en fonction du temps pour les différents potentiels appliqués sur la figure IV-6.

La masse croît avec le temps et atteint un état quasi-stationnaire au bout de 5 minutes de mesure. La masse finale est d'autant plus grande que le potentiel appliqué est grand. La figure IV-6b représente le gain de masse (Δm) atteint à 10 minutes de polarisation. Cette courbe peut être représentée avec par fonction sigmoïdale de la forme :

$$\Delta m(E) = A^+ + \frac{A^+ + A^-}{1 + \exp(b(E-E_0))} \quad (IV-3)$$

A^+ et A^- représentent respectivement la limite supérieure et la limite inférieure de Δm et la limite A^- correspond à la quantité de MBIH adsorbée spontanément à la surface de l'électrode (pour $E < 0,4V$ par exemple, l'oxydation de MBIH ne s'effectue pas) et Δm le maximum du film polymère atteint au potentiel plus élevé. Pour $E=1,2V$, la masse atteint $300\mu g\ cm^{-2}$, si on suppose que la densité du film polymère est égale à 1, on aura alors une épaisseur de $3\mu m$.

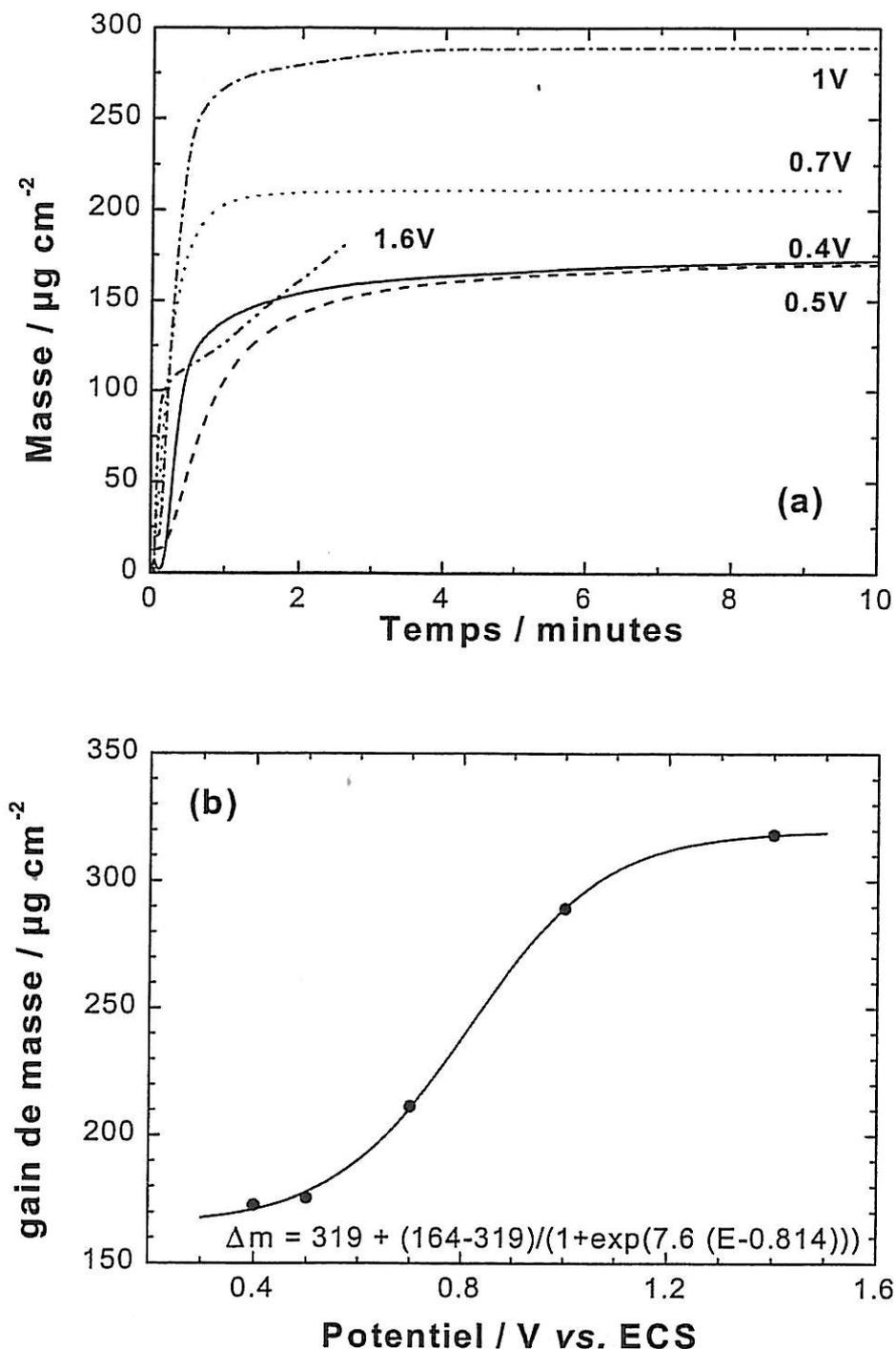


Figure IV-6: Gain de masse observé durant l'électropolymérisation du MBIH à potentiel constant. NaOH 0,1 M + MBIH 0,2 M dans le méthanol. (a) variation avec le temps (b) gain de masse atteint après 10 minutes d'immersion en fonction du potentiel imposé.

La figure IV-7 regroupe les variations de la masse équivalente calculée pour les différents potentiels appliqués.

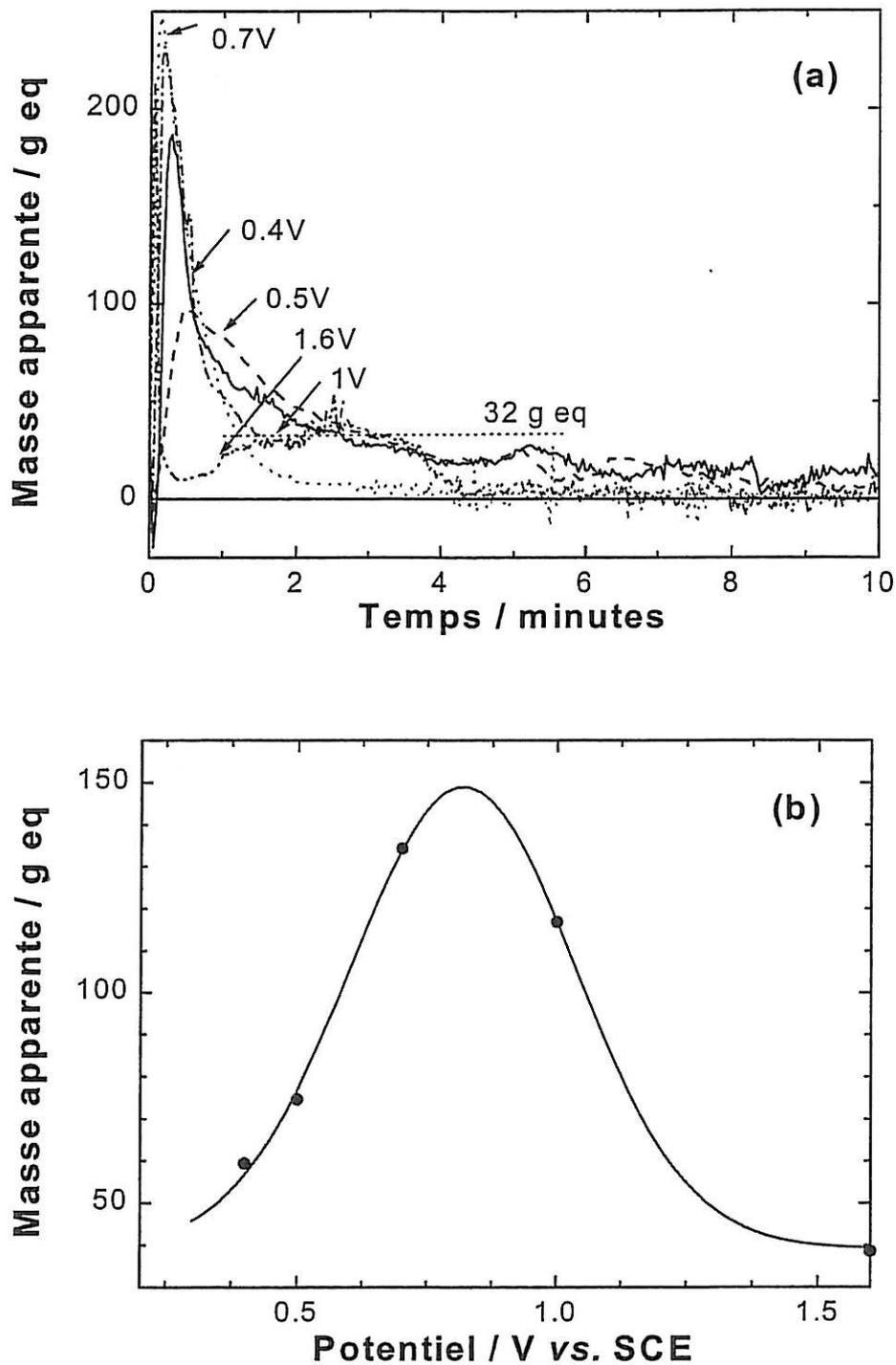


Figure IV-7: Résultats MECQ obtenus au cours de l'électropolymérisation du MBIH. (a) Variation avec le temps du gram équivalent cf. Equation II-30 (b) Variation avec le potentiel du gram équivalent calculé entre $t=0$ et trois minutes.

On note une allure similaire à celle obtenue avec le potentiel décrit plus haut. Ces courbes révèlent l'existence d'un palier lorsque le potentiel appliqué est suffisamment anodique. La valeur atteinte à ce palier est de 32 g eq. La masse apparente maximale est atteinte au

potentiel $E=0,8V$, elle est de l'ordre de 150 g eq, La diminution de la masse au delà de ce potentiel peut être expliquée par la formation des oligomères qui quittent la surface de l'électrode vers la solution et aussi par la dissolution du métal à travers les défauts du film polymère. En effet, nous avons noté que la solution de polymérisation devient jaunâtre à la fin de l'expérience à un potentiel élevé, ce qui confirme la formation d'oligomères.

IV.2.1.3b Film formé par voltammétrie cyclique

La figure IV-8a représente la courbe I-E et la variation de masse (m-E) obtenues, sur la couche d'or de l'électrode du quartz, au cours de l'électropolymérisation du MBIH. La figure IV-8b représente la variation de la masse apparente calculée à partir des résultats de la figure IV-8a.

La masse (m) augmente rapidement pendant le premier cycle de potentiel au début du balayage, après elle augmente lentement au delà du potentiel 0,4V. Après le premier cycle de potentiel anodique, la masse croît très faiblement avec le cyclage de potentiel. La masse atteinte à la fin du premier cycle de potentiel est égale à $7,7\mu\text{g cm}^{-2}$ et atteint $9\mu\text{g cm}^{-2}$ à la fin du cinquième cycle. On note sur le voltammogramme deux pics de courant anodique pendant le premier balayage anodique (figure IV-8a). Comparé à celui présenté sur la figure IV-2b sur l'électrode de platine, le deuxième pic apparaît plus nettement. Le courant obtenu pour le premier pic sur l'électrode d'or est de 2/3 celui obtenu sur l'électrode de platine.

Sur la figure IV-8b, on constate que la masse apparente est très grande au début du premier balayage anodique, ceci correspond à la croissance de masse significative alors que la densité de courant reste encore faible. Ce phénomène indique, comme on l'a déjà expliqué ci-dessus, que le MBIH s'adsorbe à la surface de l'électrode d'or sans subir d'oxydation. La masse apparente décroît rapidement pour atteindre une valeur de 1 g eq. Par conséquent, le MBIH adsorbé au début du balayage est oxydé ensuite. Pour le tracé retour, la masse apparente atteint une valeur de l'ordre de 1000, nettement plus grande que la valeur théorique. Il peut y avoir une nouvelle adsorption du MBIH lors du balayage cathodique accompagné de l'inclusion du solvant en quantité importante.

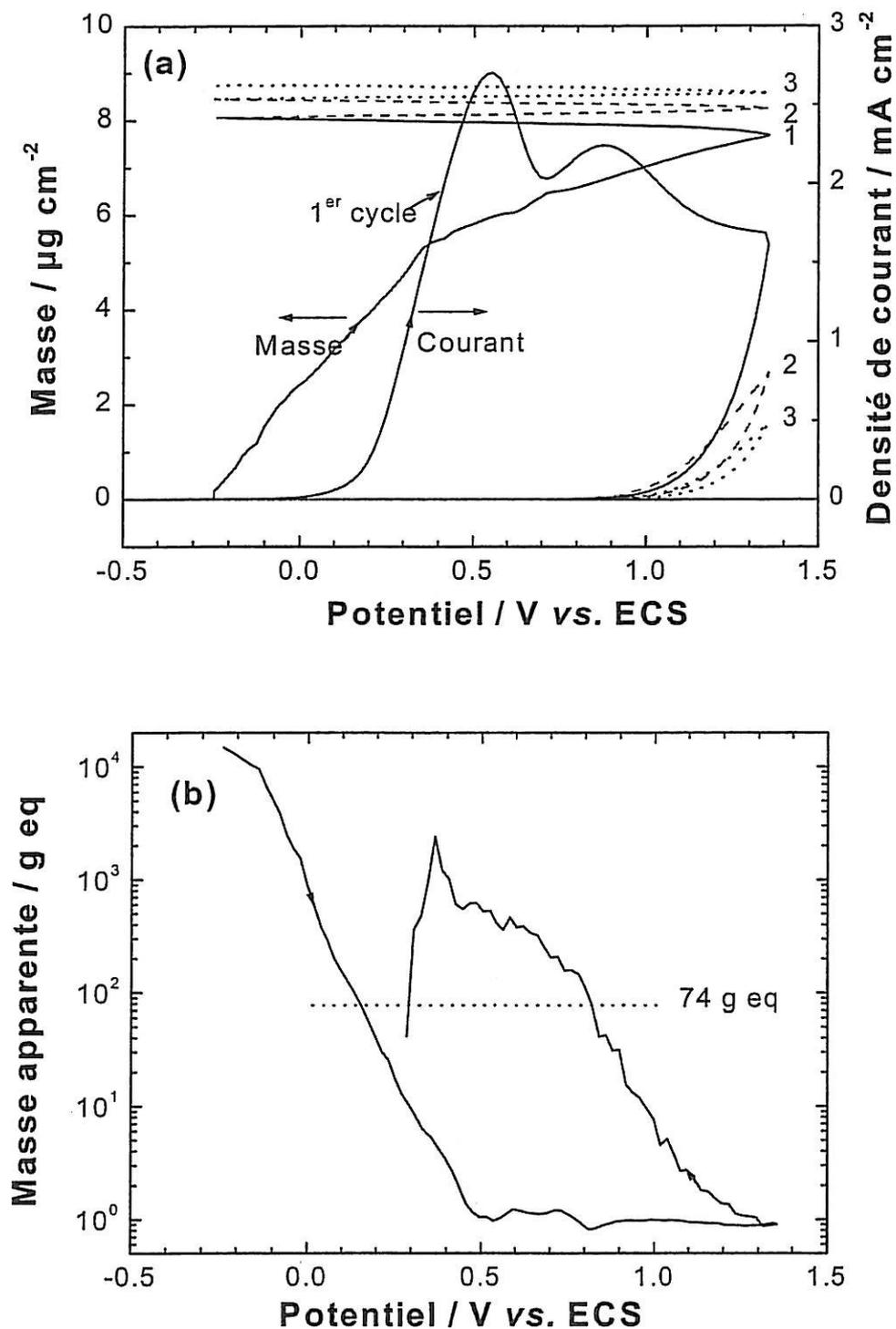


Figure IV-8: Résultats MECQ obtenus au cours de l'électropolymérisation du MBIH par voltammétrie cyclique sur électrode d'or (a) variation de la masse et la densité de courant (b) gram équivalent calculé à partir des résultats (a).

La figure IV-9 représente les courbes m-E et I-E durant l'électropolymérisation du MBIH sur du cuivre électrodéposé.

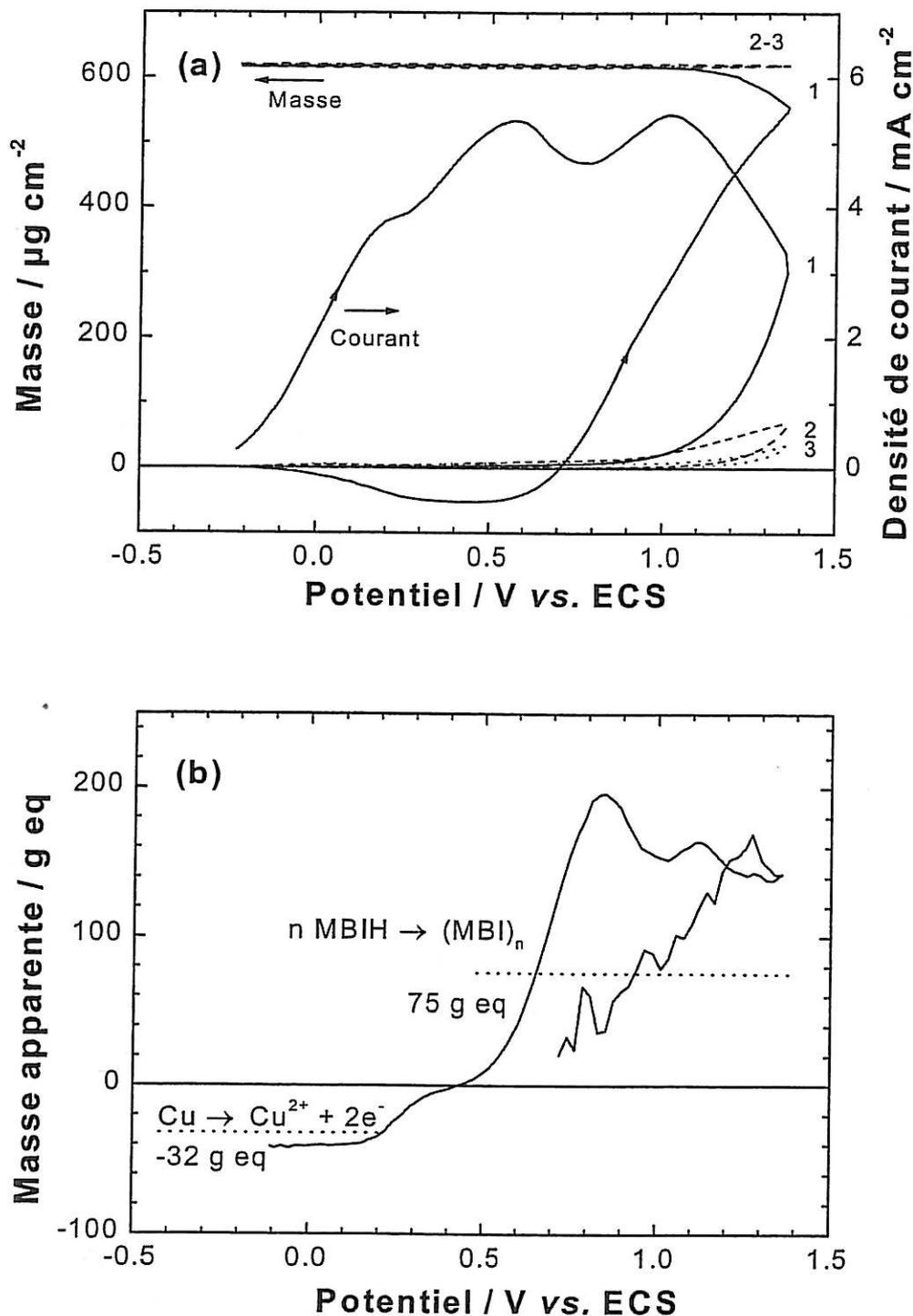


Figure IV-9: Résultats MECQ obtenus au cours de l'électropolymérisation du MBIH par voltammétrie cyclique sur le cuivre électrodéposé (a) variation de la masse et la densité de courant (b) gram équivalent calculé à partir des résultats (a).

Le voltammogramme est légèrement différent de celui obtenu sur l'électrode de cuivre massif (figure IV-2a), mais les caractéristiques globales sont suffisamment proches pour considérer que le cuivre électrodéposé est représentatif du cuivre massif. Après le premier balayage anodique, la densité de courant décroît nettement en accord avec la formation d'un film isolant à la surface de l'électrode.

Sur la courbe (m-E), une perte de masse est observée au début du balayage anodique jusqu'à 0,3V, ensuite la masse croît progressivement jusqu'à la fin du premier balayage anodique. Au delà, la croissance de masse n'est plus significative. Le gain de masse atteint à la fin du troisième cycle de balayage est de $620\mu\text{g cm}^{-2}$. Cette valeur est 70 fois plus grande que celle obtenue sur l'électrode d'or et 3 fois plus grande que celle atteinte sur le même substrat de cuivre lorsqu'on impose un potentiel constant. Vu son épaisseur importante, on peut prévoir que le film polymère obtenu par voltammétrie cyclique est plus efficace que celui obtenu à potentiel constant.

La perte de masse obtenue au début correspond à la dissolution du cuivre dans le milieu alcalin.

La figure IV-9b représente la masse apparente calculée à partir des résultats de la figure IV-10a par la loi de Faraday. Pour les potentiels inférieurs à 0,2V, la masse apparente est égale à -42, valeur légèrement plus petite que celle attribuée à la dissolution du cuivre en cuivre bivalent (-32). La masse apparente augmente ensuite et atteint des valeurs supérieures à 150g eq. Ceci indique que le film polymère contient le solvant et sans doute le complexe Cu-MBIH. Durant le balayage cathodique, la masse apparente décroît progressivement à cause de la participation d'autres réactions en parallèle en particulier la formation d'oligomères. Si dans ce milieu alcalin exempt de Cl^- , Cu(I) n'est pas stable, il est possible qu'une partie du cuivre se dissolve sous forme cuivreux et une dismutation conduise à la formation de Cu^{2+} et Cu^0 .

IV.2.1.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser la surface de l'électrode. La formation d'un film anticorrosion sur le cuivre à partir de solutions de 2-mercaptobenzimidazole a déjà fait l'objet d'études Raman [38-39] ou par spectroscopie Infrarouge [30,40].

Plusieurs électrodes de cuivre, avec des dépôts obtenus par voltammétrie cyclique ou par méthode potentiostatique à des potentiels différents (0,6V; 1,2V; 1,6V), ont été examinées.

Dans un but de comparaison, on a également enregistré les spectres Raman du MBIH cristallisé commercial (Fluka) et celui d'une solution aqueuse 0,2M de ce composé dans NaOH 0,1M (figures IV-10 et IV-11 respectivement).

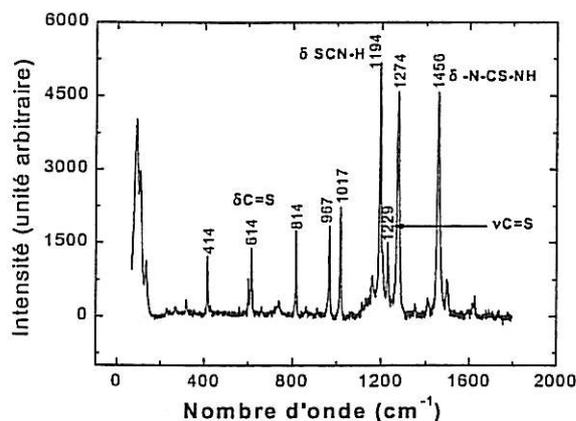


Figure IV-10 : Spectre Raman du MBIH solide cristallisé.

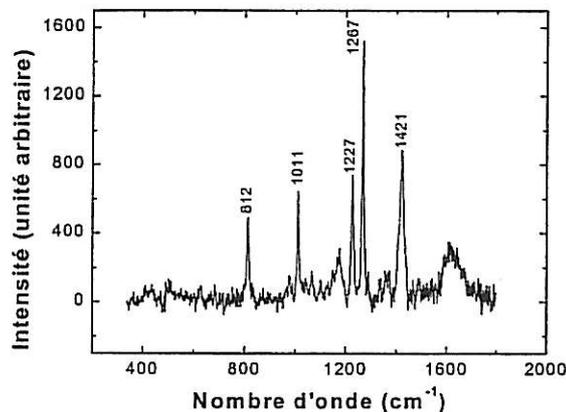


Figure IV-11 : Spectre Raman d'une solution de MBIH 0,1M + NaOH dans le méthanol.

Pour l'interprétation des différentes bandes du MBIH, on verra en particulier les études de Xue et al. [41-42] et Bigotto [43].

A l'état cristallin, il est généralement admis que la forme prédominante est la forme thione. On observe en particulier les vibrations ν C=S (-N-C=S) située à 1229 cm^{-1} [44], δ C=S à 614 cm^{-1} et δ SCN-H à 1194 cm^{-1} [41-42].

En solution alcaline, on obtient l'anion correspondant. Il y a rupture des liaisons C=S et perte d'atome d'hydrogène sur le cycle pyrrole. En accord avec les résultats de la littérature [41], les bandes à 1229 et 614 cm^{-1} disparaissent et la bande correspondant à la vibration δ SCN se déplace à 1226 cm^{-1} . La forte bande à 1456 cm^{-1} due au système -N-CS-NH disparaît. Elle est remplacée par une bande à 1421 cm^{-1} .

La figure IV-12 donne le spectre du dépôt mince et uniforme recouvrant la surface des électrodes de cuivre. Qu'il soit obtenu par voltammétrie cyclique ou à potentiel constant, on obtient le même spectre caractéristique de l'anion mercaptobenzimidazolate adsorbé en couche mince à la surface du cuivre avec la présence d'une bande supplémentaire à 1294 cm^{-1} [38]. Etant donné la faible intensité du spectre et la présence d'une fluorescence gênante, on n'a pas pu déceler de bandes caractéristiques dans la région des basses fréquences, où se

trouveraient en particulier les bandes caractéristiques des liaisons S-Cu ou N-Cu, ainsi que les bandes des oxydes de cuivre.

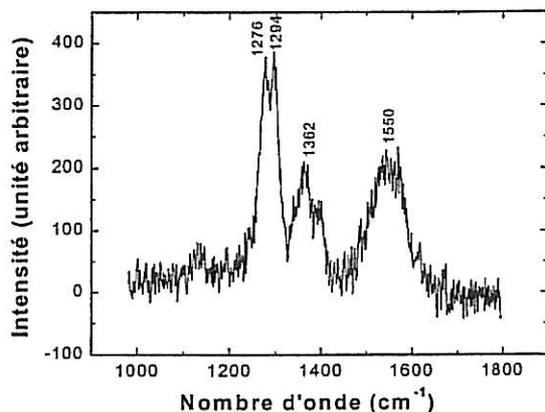


Figure IV-12 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre recouverte d'un dépôt uniforme de pMBIH.

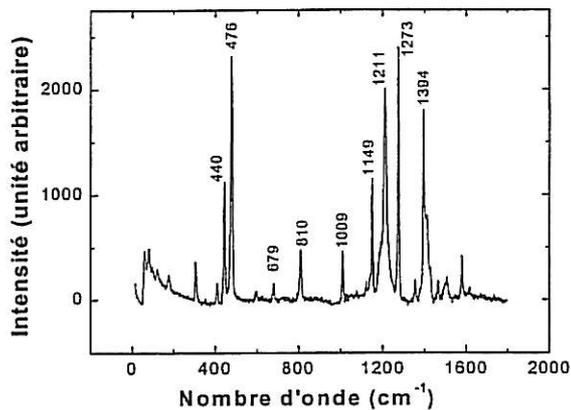


Figure IV-13 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre recouverte de pMBIH formé au potentiel 1,6V. zone du précipité.

Aux potentiels élevés, on observe également des précipités. La figure IV-13 en donne le spectre Raman. Ces précipités sont également obtenus sur des électrodes de Au/quartz et donnent un spectre Raman identique (figure IV-14). Il est à noter que le spectre de ces précipités est différent du spectre du MBIH solide de départ (figure IV-10) et du spectre du mercaptobenzimidazole en couche mince adsorbé sur le cuivre (figure IV-12). Dans le spectre de ces précipités obtenus à potentiels élevés, il apparaît des nouvelles bandes à 440, 476 et 679 cm^{-1} . Les deux premières bandes très intenses à 440 et 476 cm^{-1} peuvent être attribuées à des liaisons S-S provenant de la dimérisation de l'anion MBIH par oxydation électrochimique comme l'ont suggéré Perrin et Pagetti [30] et la bande à 679 cm^{-1} aux liaisons C-S.

La figure IV-15 donne le spectre Raman d'une électrode témoin préparée dans les mêmes conditions, mais en absence de MBIH; on note uniquement la présence d'oxyde de cuivre avec une double bande large vers 600 cm^{-1} , caractéristique de Cu_2O avec des ions OH^- chimisorbés à la surface [45].

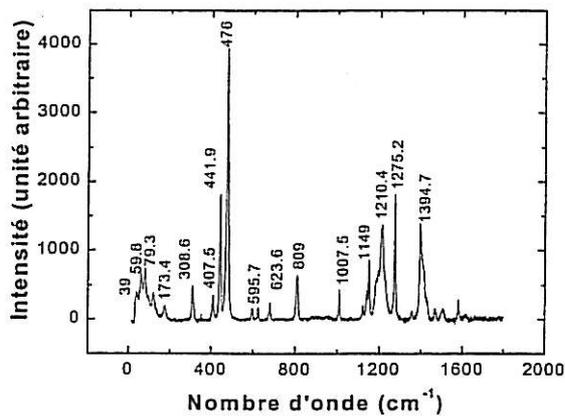


Figure IV-14 : Spectre Raman d'une électrode d'or recouverte de pMBIH formé au potentiel 1,6V, zone du précipité.

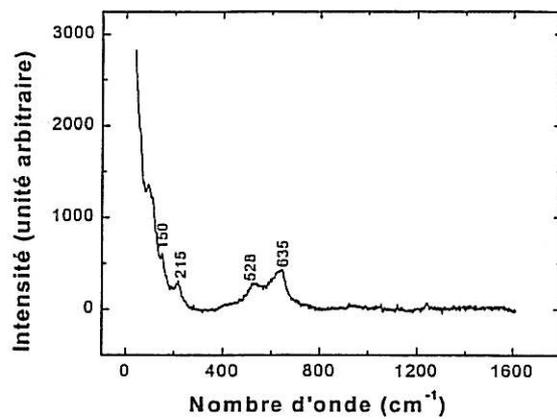


Figure IV-15 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre traité dans les mêmes conditions en absence du MBIH.

En conclusion, en présence de MBIH, on caractérise par spectroscopie Raman l'anion mercaptobenzimidazolate adsorbé à la surface de cuivre (sans toutefois plus de précision sur la configuration du complexe de surface Cu-MBIH étant donné la faible intensité des spectres et la présence d'une fluorescence gênante). Pour des potentiels élevés (1,2 et 1,6V) on obtient des précipités, qui peuvent correspondre à des oligomères de MBIH.

Nous avons analysé le film polymère formé avec la spectroscopie IR, nos résultats sont similaires à ceux donnés par Pagetti et al. [30].

IV.2.2 Pouvoir protecteur du pMBIH contre la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M

Le pouvoir protecteur du poly-2mercaptobenzimidazole a été examiné d'abord par les mesures gravimétriques à l'aide de la microbalance à quartz, ensuite par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.2.2.1 Mesures Gravimétriques

Deux séries d'expériences MECQ ont été réalisées : la première série est consacrée aux mesures de variation de masse en fonction du temps au potentiel de circuit ouvert et la seconde série permet de mesurer les variations de masse et de courant en imposant à l'électrode de travail une variation de potentiel. Les deux séries de mesure sont réalisées avec du cuivre électrodéposé.

IV.2.2.1a Mesures au potentiel du circuit ouvert

La figure IV-16 représente les variations en fonction du temps, du potentiel de circuit ouvert et de la masse de l'électrode de cuivre recouverte de pMBIH formé par voltamétrie cyclique et de la masse de l'électrode de cuivre recouverte de pMBIH formé par voltamétrie cyclique.

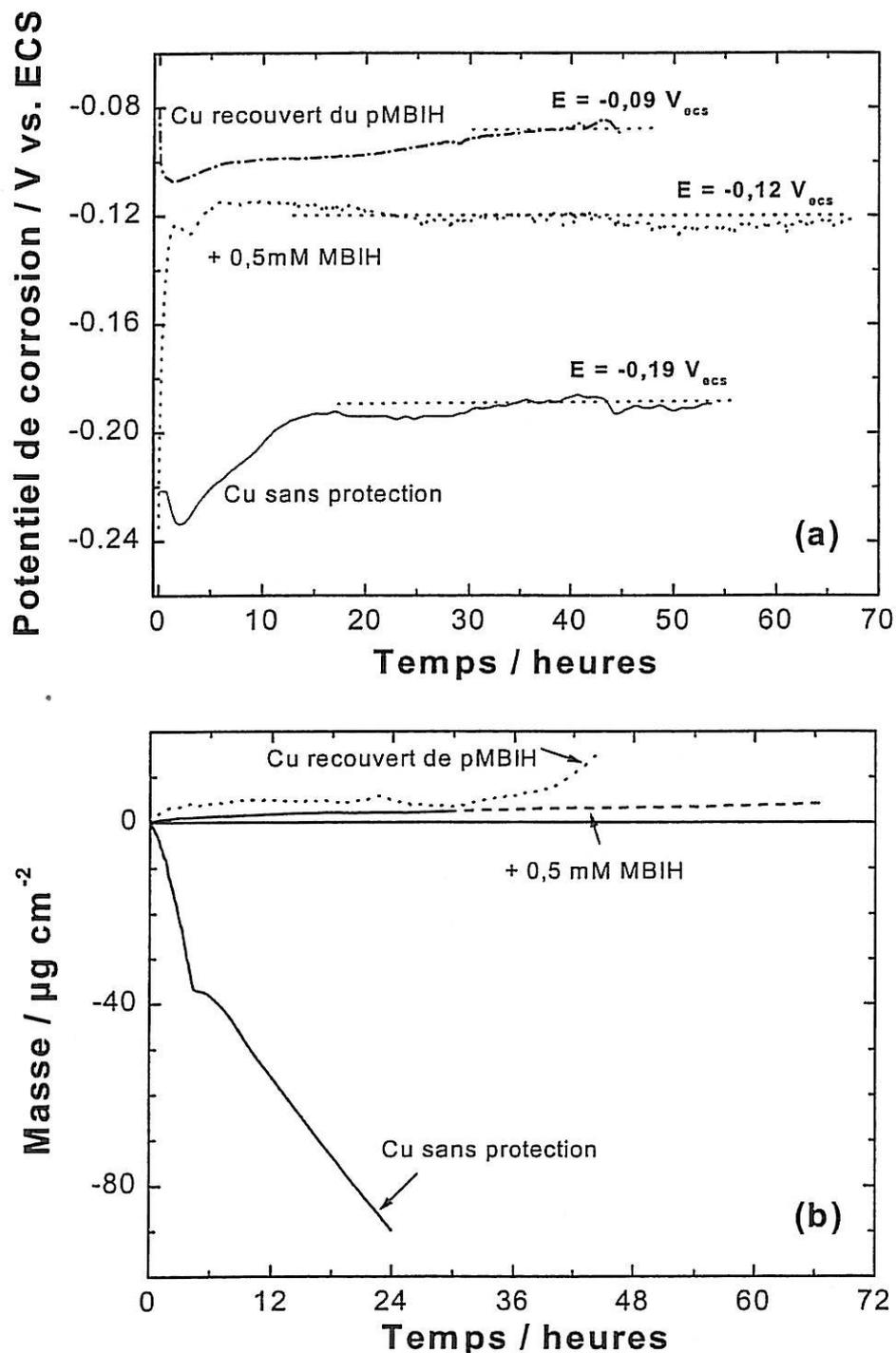


Figure IV-16 : Variation du potentiel de circuit ouvert (a) et de la masse (b) en fonction du temps d'immersion dans une solution aérée de NaCl 0,5M.

A titre comparatif, on a représenté sur les mêmes figures les variations relatives au cuivre sans protection et aussi en présence du MBIH en solution.

Pour l'électrode recouverte du pMBIH, le potentiel de corrosion, initialement égal à $-0,08\text{V}$, décroît avec le temps. Ce potentiel se stabilise autour de $-0,09\text{V}$. Comme dans le cas du cuivre non protégé, il y a un oxyde peu protecteur initialement. La dissolution de ce film accélère davantage le processus anodique, le potentiel se déplace vers des valeurs plus cathodiques. Le Cu^+ formé pendant cette période (environ 1h) est piégé dans le film pMBIH présentant une certaine porosité. La masse de l'électrode ne diminue pas, au contraire la formation de Cu_2O , mise en évidence par la spectroscopie Raman fait augmenter la masse et colmate également les pores. Le processus de corrosion, notamment la vitesse du processus anodique diminue, comme dans le cas du cuivre non protégé, par la formation d'oxyde plus stable à la surface de l'électrode, ce qui explique la variation du potentiel vers des valeurs plus positives. Ce potentiel se stabilise autour de $-0,09\text{V}$. Par rapport aux variations de potentiel du cuivre sans protection et en présence d'inhibiteur, celui-ci est plus positif et l'allure de sa variation est plus proche de celle du cuivre sans protection. Ce qui suggère un ralentissement notable de la vitesse de corrosion (processus anodique) et par la présence du film, mais il n'y a pas de modifications de cinétique de corrosion par la formation de complexe Cu-inhibiteurs.

La figure IV-16b représente la variation de masse avec le temps pour les trois conditions. Le cuivre recouvert de pMBIH comme dans le cas du cuivre en présence du MBIH en tant qu'inhibiteur ne révèle pas une décroissance de masse, au contraire, elle croît. Il n'est pas possible de calculer la vitesse de corrosion. Le gain de masse atteint des valeurs plus grandes que celles obtenues avec l'inhibiteur. La croissance de masse dans ce cas correspondrait d'une part à la prise d'eau par le film polymère et d'autre part à la formation de produits de corrosion à la surface de l'électrode comme décrit plus haut.

IV.2.2.1b Mesures gravimétriques: polarisation anodique

La figure IV-17 présente la courbe I-E et m-E du cuivre recouvert de pMBIH dans NaCl 0,5M. Le film a été formé par voltammétrie cyclique comme le décrit la partie réservée à la cinétique de formation.

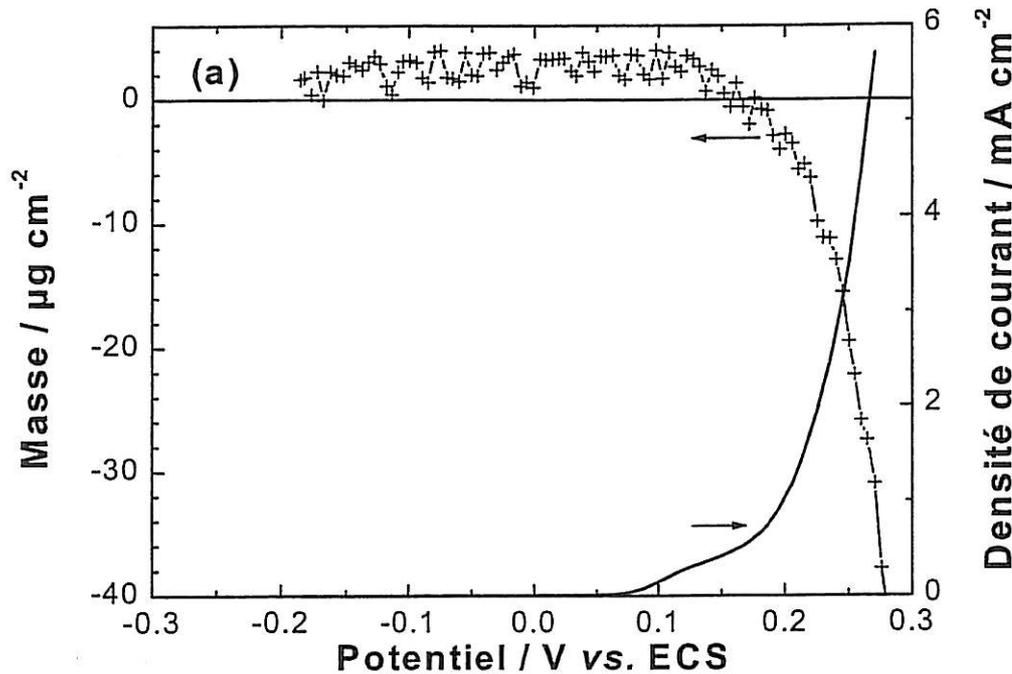


Figure IV-17 : Variations de masse et de courant pendant le balayage de potentiel anodique du système Cu recouvert de pMBIH / NaCl 0,5 M. La vitesse de balayage, $dE / dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$

On note que l'effet protecteur du film polymère est plus important que celui de l'inhibiteur en solution (figure III-19), cet effet protecteur disparaît au-delà de 0,25V pour les deux cas. En présence du pMBIH, la masse croît avec le potentiel jusqu'à 0,15V, le gain de masse est de l'ordre du $\mu\text{g cm}^{-2}$, et peut correspondre au même processus que celui observé au potentiel du circuit ouvert (figure IV-16). Le calcul de masse apparente montre qu'au delà de 0,2V, elle correspond à la dissolution du cuivre en cuivre bivalent. Cependant, aucune analyse détaillée ne peut être réalisée pour les faibles potentiels en raison de la faible variation de masse enregistrée.

Puisque la microbalance ne permet pas dans ce cas la mesure de la vitesse de corrosion, l'effet protecteur sera déterminé par des mesures d'impédance électrochimique.

IV.2.2.2 Mesures d'Impédance Electrochimique

La mesure d'impédance est utilisée pour évaluer la vitesse de corrosion des échantillons de cuivre recouvert de pMBIH. Les mesures sont effectuées au potentiel de circuit ouvert dans un domaine de fréquence variant de 10kHz à 10mHz. Les films sont formés soit à potentiel constant soit par voltammétrie cyclique.

IV.2.2.2a Effet du potentiel de polymérisation sur le pouvoir protecteur du pMBIH

Les films polymères sont préparés à différents potentiels compris entre 0,4 et 1,4V. Les mesures d'impédance sont effectuées après deux heures d'immersion dans NaCl 0,5M. Les diagrammes d'impédance obtenus avec le cuivre recouvert de films polymères sont similaires à ceux obtenus avec l'inhibiteur et sont ainsi ajustés avec deux boucles capacitives. La variation des résistances et des capacités interfaciales associées à ces deux boucles en fonction du potentiel est présentée sur la figure IV-18.

A l'exception de C_f , tous les paramètres présentent une variation sigmoïdale. C_f est de l'ordre de $1 \mu\text{F cm}^{-2}$ lorsque le film est formé à des tensions anodiques faibles, la valeur de C_f décroît vers une valeur de $0,2 \mu\text{F cm}^{-2}$ lorsque le film est formé à des tensions anodiques élevées. La capacité du film est cinq fois plus faible aux potentiels élevés, cette variation indique que le film est d'autant plus épais que le potentiel imposé est plus anodique. Il est important de signaler que les variations de masse en fonction du potentiel imposé, obtenues avec la microbalance à cristal de quartz, conduisent aux mêmes conclusions (figure IV-7).

En appliquant l'équation II-29 et en considérant que la constante diélectrique relative ϵ est égale à 3, on peut calculer l'épaisseur du film polymère égale dans ce cas à 15nm pour 1,2 V. Cette épaisseur est en désaccord complet avec celle calculée à partir des mesures gravimétriques qui est 20 fois plus grande. Une des explications possibles de ce désaccord est que le film superficiel possède une double structure : une couche interne compacte donnant la capacité diélectrique de l'ordre d'une dizaine de nF et une couche externe poreuse plus au moins conductrice qui n'intervient que faiblement dans la capacité interfaciale mais de façon significative sur le gain de masse. Les mesures gravimétriques évaluent l'épaisseur totale du film polymère tandis que les mesures d'impédance sont relatives à la couche interne. La résistance associée à la conduction ionique de la couche externe est assez faible, par rapport à celle relative à la couche interne, pour être observée par EIS. Il est aussi possible que pendant la formation, la couche externe constituée d'un film de faible adhérence au substrat ou éventuellement des oligomères se décrochent facilement de la surface de l'électrode lorsque celle-ci est transférée dans le milieu corrosif.

En même temps, la résistance de film R_f augmente de 0,4 à $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. R_f varie de même que C_f , dans un rapport de cinq en fonction du potentiel. La conductivité ionique du film dépend donc relativement peu du potentiel de formation du pMBIH.

La figure IV-18b représente les variations de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche en fonction du potentiel de formation. R_t suit une variation sigmoïdale comme R_f , mais de 10 à 350 $k\Omega\text{ cm}^2$. C_d augmente quand le potentiel auquel le film est formé est plus anodique. La raison de cette variation est inexplicée et nécessite une étude complémentaire.

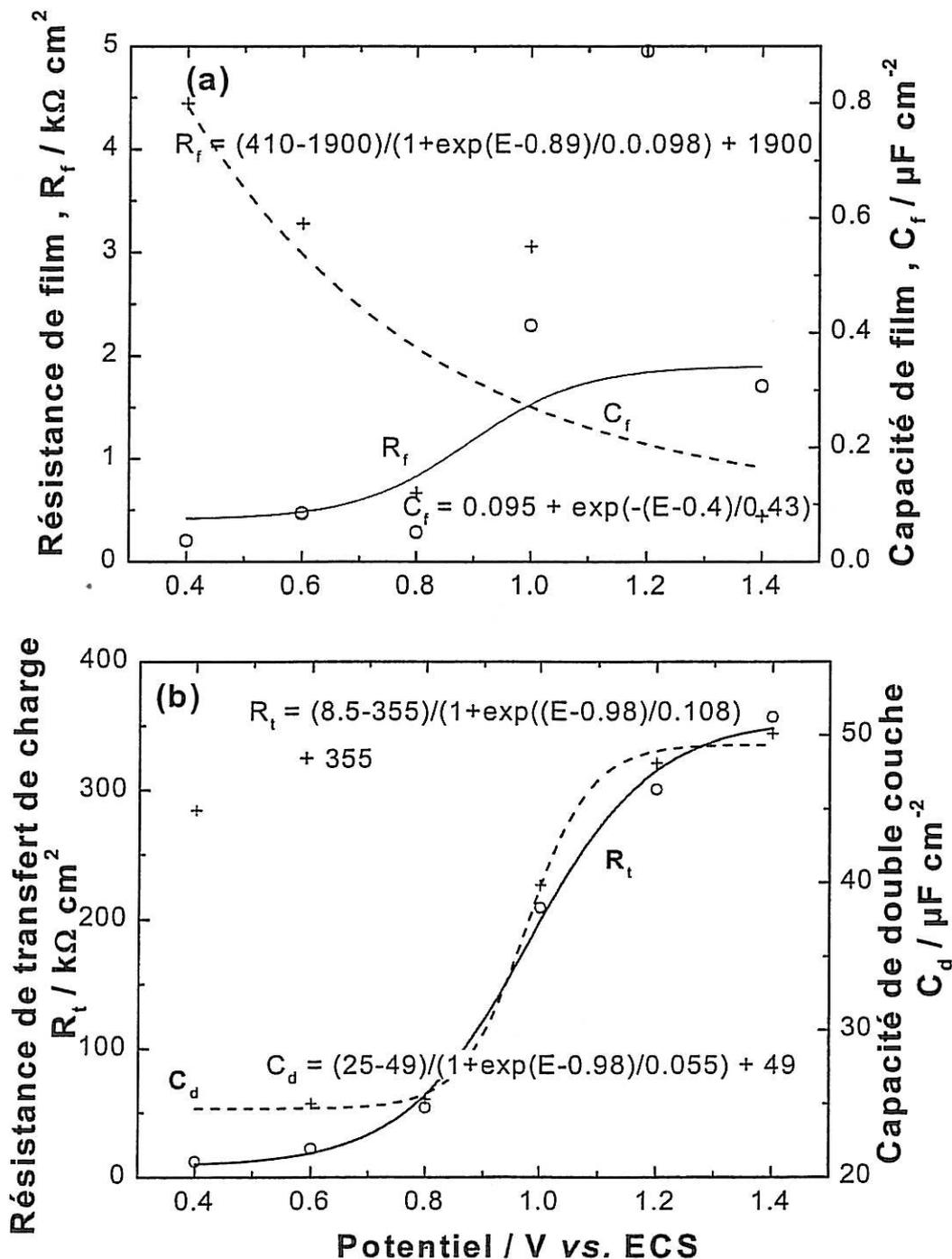


Figure IV-18: Evolution en fonction du potentiel des résistances et des capacités interfaciales.

IV.2.2.2b Pouvoir protecteur d'un film formé par voltammétrie cyclique

Comme dans le cas précédent, le spectre d'impédance ne peut être correctement corrélé qu'avec deux boucles capacitives, la figure IV-19 représente le diagramme enregistré après deux heures d'immersion dans NaCl 0,5M.

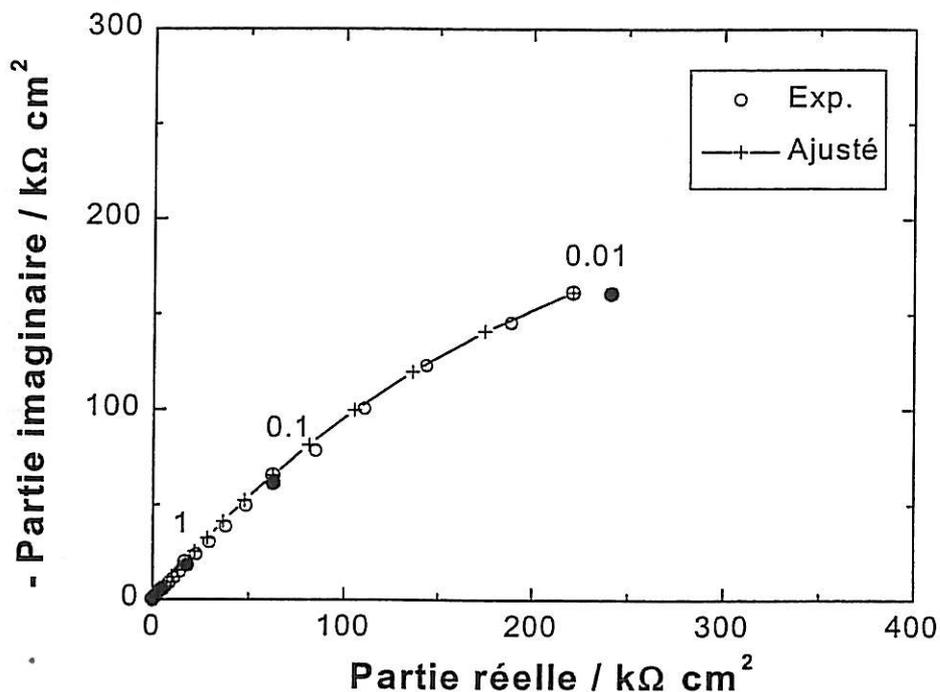


Figure IV-19 : Diagramme d'impédance enregistré après deux heures d'immersion du cuivre recouvert de pMBIH dans NaCl 0,5M.

Les variations des paramètres en fonction du temps d'immersion obtenues par l'ajustement de ces diagrammes sont représentées sur la figure IV-20.

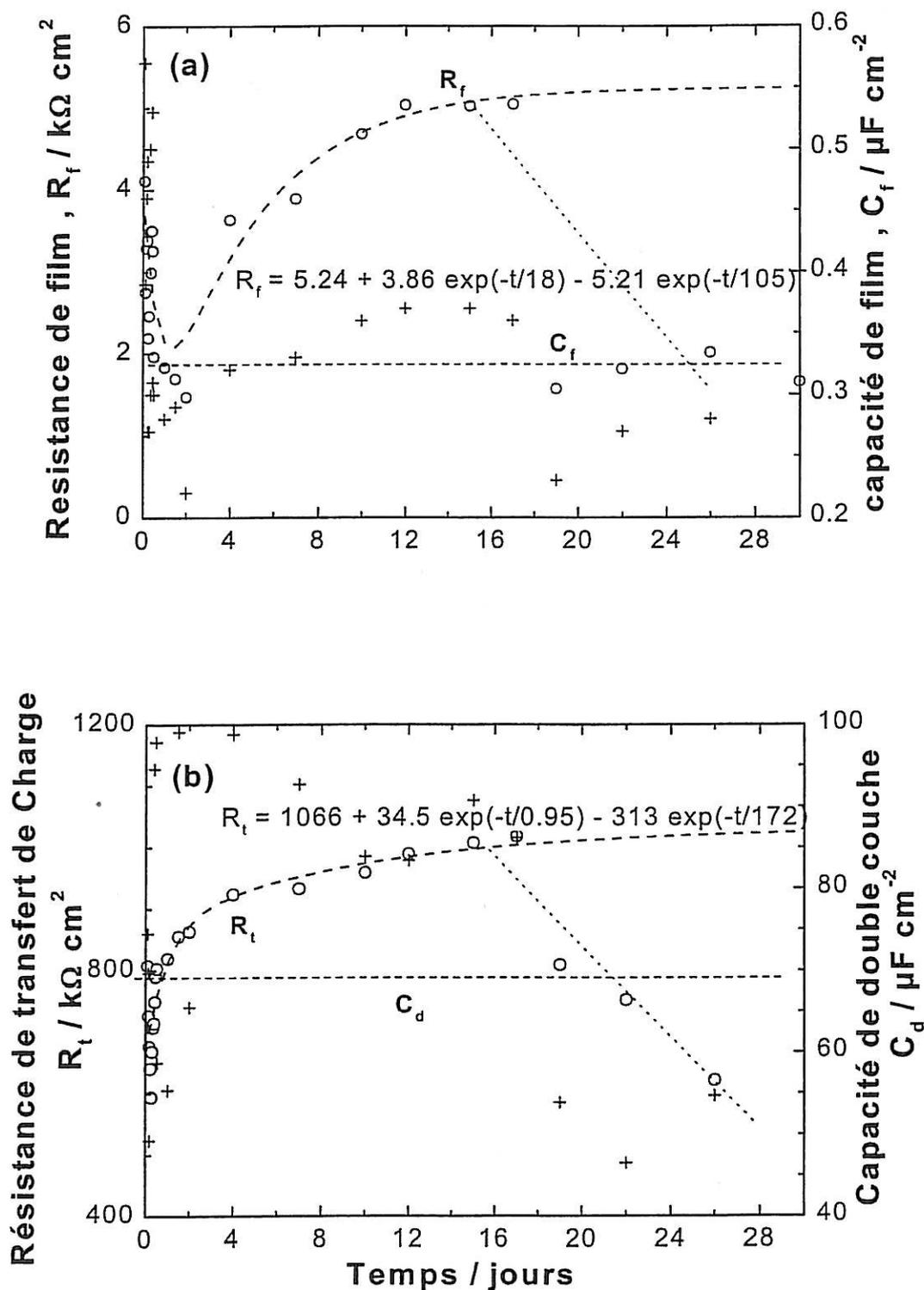


Figure IV-20 : Variation avec le temps des résistances et des capacités interfaciales.

La capacité du film pMBIH reste constante pendant toute la mesure, elle est de 0,3 $\mu\text{F cm}^{-2}$. La résistance associée à cette capacité diminue pendant les deux premiers jours pour atteindre une valeur de 2 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, ensuite elle croît vers 5 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Cette variation confirme

l'explication donnée en § IV.2.2.1 par la dissolution du film d'oxyde initial remplacé progressivement par un autre oxyde plus stable en parallèle avec le colmatage des pores présents dans le film de pMBIH. Cette résistance décroît de nouveau après deux semaines d'immersion dans NaCl 0,5M. Ceci correspond à la dégradation brutale du film polymère par le processus de corrosion.

C_d suit une variation chaotique bien qu'elle reste de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{F cm}^{-2}$ conformément à la capacité de double couche. R_t croît durant les deux premières semaines. Au delà de cette période, elle décroît en accord avec la variation de R_f . La croissance de R_t peut correspondre également au colmatage des pores du film polymère par les produits de corrosion, ce qui diminue le transport ionique à travers ce film. Cependant, après deux semaines d'immersion débute une dégradation sérieuse du film polymère. Malgré cette dégradation du film, la résistance de transfert de charge reste supérieure à $600 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ après un mois d'immersion continue dans NaCl 0,5M.

La figure IV-21 représente la variation de la résistance de transfert de charge pour le cuivre sans protection, le cuivre en présence d'inhibiteur et le cuivre recouvert de film polymère.

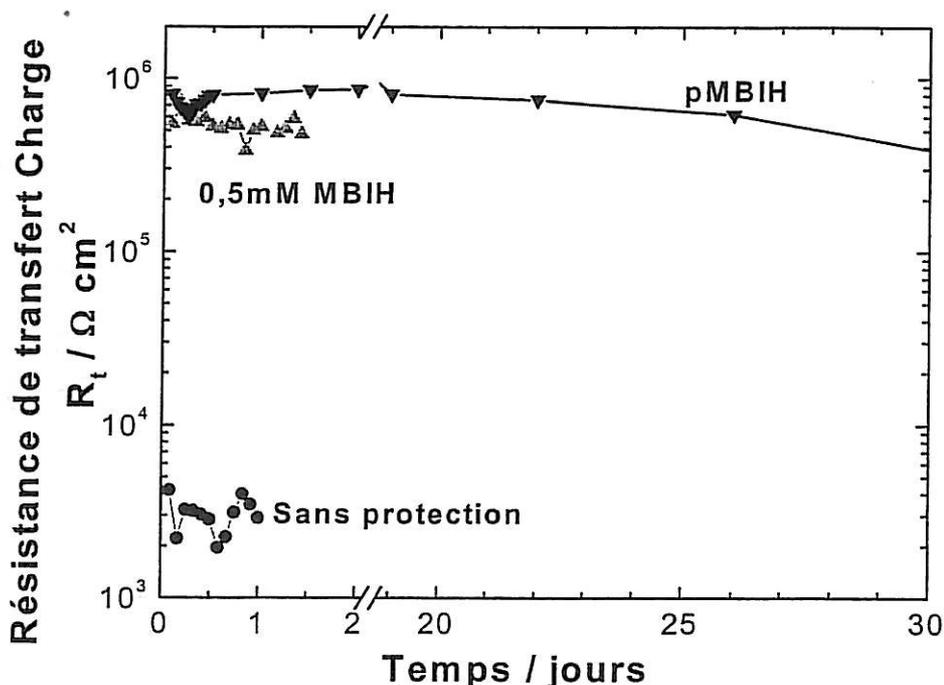


Figure IV-21 : Variation de la résistance de transfert de charge en fonction du temps.

On note que la résistance de transfert de charge du cuivre recouvert du pMBIH et celle en présence du MBIH en solution est nettement supérieure à celle du cuivre sans protection.

En présence du pMBIH, R_t , supérieure à celle obtenue avec l'inhibiteur, a tendance à diminuer avec le temps mais reste toujours du même ordre de grandeur.

Le rendement d'inhibition est calculé à partir de la relation suivante :

$$H(\%) = 100 \times \frac{R_t - R_{t,0}}{R_t} \quad (\text{IV-4})$$

R_t et $R_{t,0}$ représentent respectivement la résistance de transfert de charge en absence et en présence du pMBIH. H reste toujours supérieure à 99%.

IV.2.3 Discussions

Nous avons montré que le MBIH peut s'oxyder anodiquement pour former un film polymère à la surface du cuivre en présence de 0,2 M de MBIH dans le méthanol avec 0,1 M de NaOH. Ce film peut être formé par voltammétrie cyclique ou à potentiel constant. Dans les deux cas, le film formé est de nature isolante, mais la formation préalable de complexe Cu-MBIH permet d'obtenir un film relativement épais. La voltammétrie cyclique révèle deux pics d'oxydation correspondant à une oxydation du MBIH en deux étapes. Ceci a été mis en évidence par Pagetti et al. à partir d'analyses IR. Les courbes chronoampérométriques sont ajustées avec une somme de fonctions de décroissance exponentielle.

La microbalance à cristal de quartz montre que la formation du film est précédée par une adsorption du MBIH à la surface du métal. Le film formé est plus épais lorsque le potentiel de formation est plus élevé. Par voltammétrie cyclique, on a mis en évidence une dissolution du métal en cuivre bivalent au début du balayage. Ceci est représenté sur la courbe I-E par un épaulement dans cette zone de potentiel et par une perte de masse sur les courbes m-E.

Le pouvoir protecteur observé par les mesures de l'impédance électrochimique montre que le meilleur résultat est obtenu avec un film formé par voltammétrie cyclique. Malgré sa dégradation au bout de deux semaines d'immersion dans NaCl 0,5M, sa résistance de transfert de charge reste supérieure à celle du cuivre sans protection.

IV.3 ELECTROPOLYMERISATION ET POUVOIR PROTECTEUR DU POLY-3-AMINO 1,2,4 TRIAZOLE

Cette partie est consacrée à l'étude du poly-3-Amino-1,2,4-Triazole (pATA): sa cinétique de formation sur l'électrode de cuivre et son pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion dans un milieu aéré de NaCl 0,5M. Afin d'éviter de présenter des résultats trop similaires à ceux du pMBIH, nous nous limiterons à donner quelques résultats significatifs. Mais nous illustrerons la différence par rapport au pMBIH.

IV.3.1 Cinétique d'électropolymérisation

La cinétique d'électropolymérisation de l'ATA a été examinée également à l'aide des trois différentes méthodes : la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie à potentiel imposé et les mesures gravimétriques par la microbalance à cristal de quartz (MECQ).

IV.3.1.1 Voltammétrie cyclique

Les figures IV-22a et b montrent les courbes de la voltammétrie cyclique obtenues sur le cuivre et sur le platine respectivement pendant la formation de pATA. L'électrode est polarisée entre $-0,2V$ et $1,6V$ à une vitesse de balayage de $10mV s^{-1}$.

Pendant le balayage anodique (aller), on constate que le courant est maximum à $0,9V$ et à $0,7V$ respectivement sur le cuivre et le platine pour le premier cycle et aussi qu'il n'y a pas de pic aux tracés retours. Le pic anodique du deuxième cycle est beaucoup plus faible pour le cuivre tandis qu'aucun pic n'est observé sur l'électrode de platine comme dans le cas du pMBIH. En revanche, au-delà du troisième cycle, nous n'observons plus de pic anodique sur le cuivre. Alors que le pic a toujours été observé dans le cas du MBIH. Ce qui montre que le pouvoir couvrant du pATA est meilleur que celui du pMBIH formé dans des conditions similaires. Ce phénomène correspond bien à la formation du film isolant qui recouvre progressivement la surface de l'électrode. A titre de comparaison, la courbe de polarisation du platine dans le méthanol et NaOH 0,1M en absence de l'ATA est représentée sur la même figure IV-22b. Elle montre l'oxydation de l'électrolyte et sans doute le dégagement de O_2 .

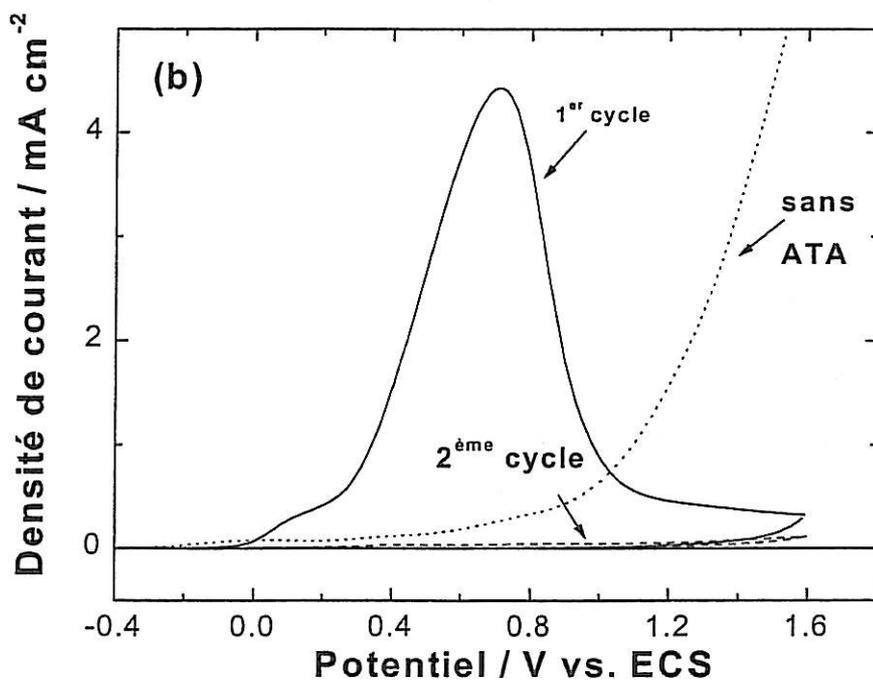
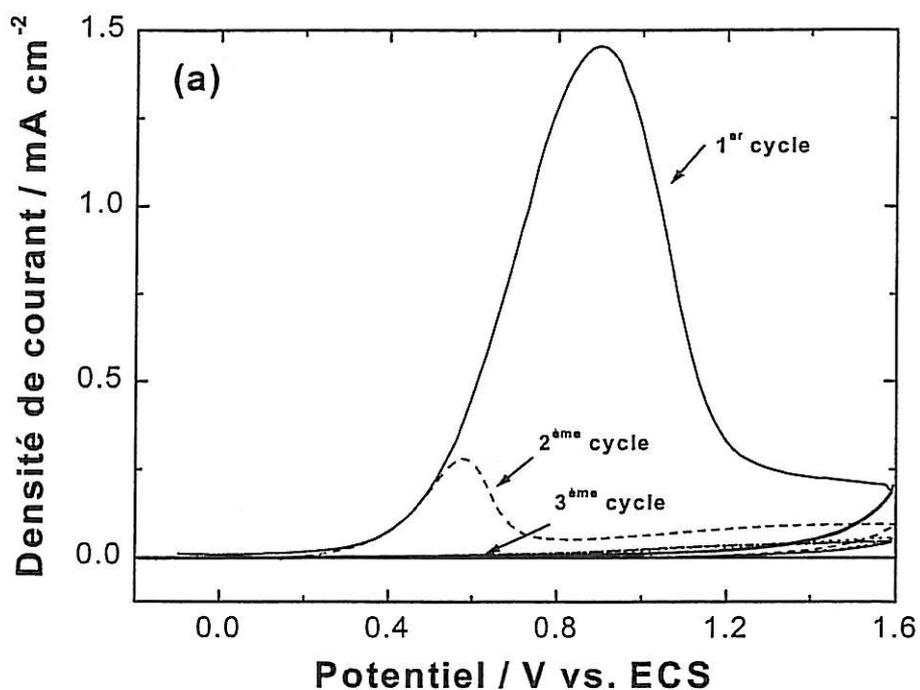


Figure IV-22: Formation du poly-3-amino-1,2,4 triazole dans une solution de méthanol contenant NaOH 0,1 M +ATA 0,2 M. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Cuivre massif, (b) Electrode de Platine.

La densité de courant du pic (i_p) du premier cycle varie selon l'expression suivante en fonction de la vitesse de balayage ($v = dE/dt$) comme l'illustre la figure IV-23.

$$i_p = (1,454 \pm 0,019) \cdot \sqrt{v} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)} \quad (\text{IV-5})$$

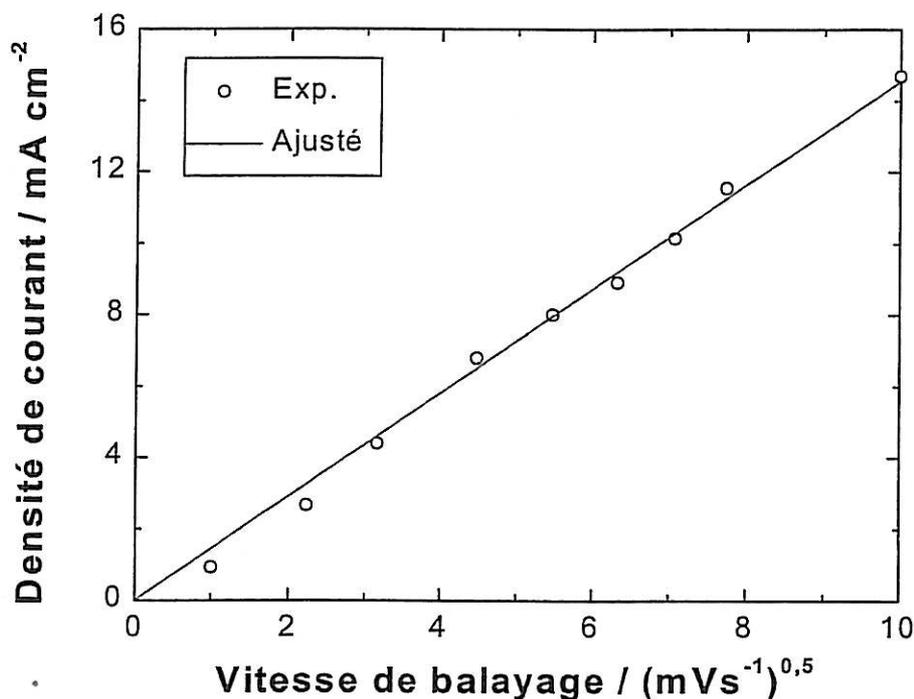


Figure IV-23: Variation de la densité de courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur une électrode de platine.

Cependant le courant maximum dépend peu de la vitesse de rotation de l'électrode comme dans le cas du pMBIH. Le processus peut donc dépendre de la diffusion à travers le film ou d'un autre processus comme nous l'avons vu dans le cas de l'oxydation de Ni(OH)_2 dans NaOH 5M [46]. Toutefois, comme nous le verrons plus loin, le spectre d'impédance ne révèle pas de processus régi par la diffusion.

IV.3.1.2. Mesures chronoampérométriques

La figure IV-24 illustre les courbes chronoampérométriques pendant la polymérisation à différents potentiels.

Le courant décroît avec le temps conformément à la formation d'un film isolant. Cette décroissance est d'autant plus rapide que le potentiel imposé est élevé. Les courbes $I(t)$ obtenues peuvent être représentées par deux constantes de temps comme dans le cas du pMBIH.

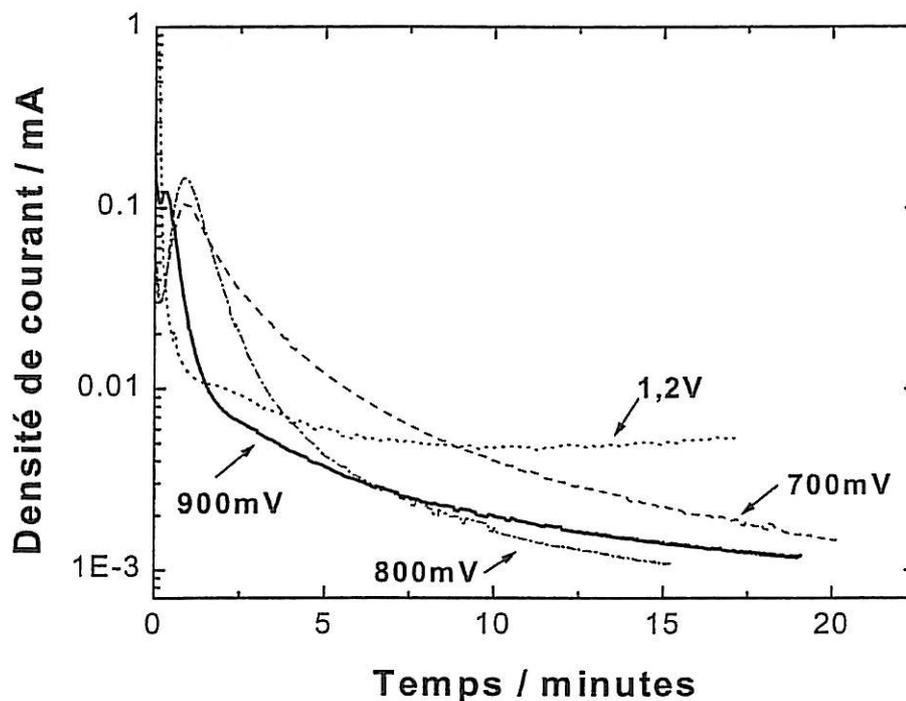


Figure IV-24: Evolution de courant pendant la formation de pATA à potentiel constant.

La courbe n'obéit pas à une loi de variation en \sqrt{t} comme le prévoit l'équation IV-5. Cette variation montre que la dépendance de $i_p - \sqrt{t}$ n'est donc pas due au processus de diffusion.

IV.3.1.3 Mesures Gravimétriques

La figure IV-25a montre les résultats de la microbalance à cristal de quartz enregistrés au cours de la formation du pATA à un potentiel de 1,2V. La masse m de l'électrode croît avec la charge Q . Cependant, même si Q continue d'augmenter, l'augmentation de la masse ralentit au-delà d'une minute. Ce qui correspond approximativement à une inflexion sur la courbe $I(t)$ au même potentiel (figure IV-24). La masse atteint à la fin de la mesure une valeur de $2,5 \mu\text{g cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur de l'ordre de 25 nm (avec l'hypothèse de la densité de pATA égale à 1).

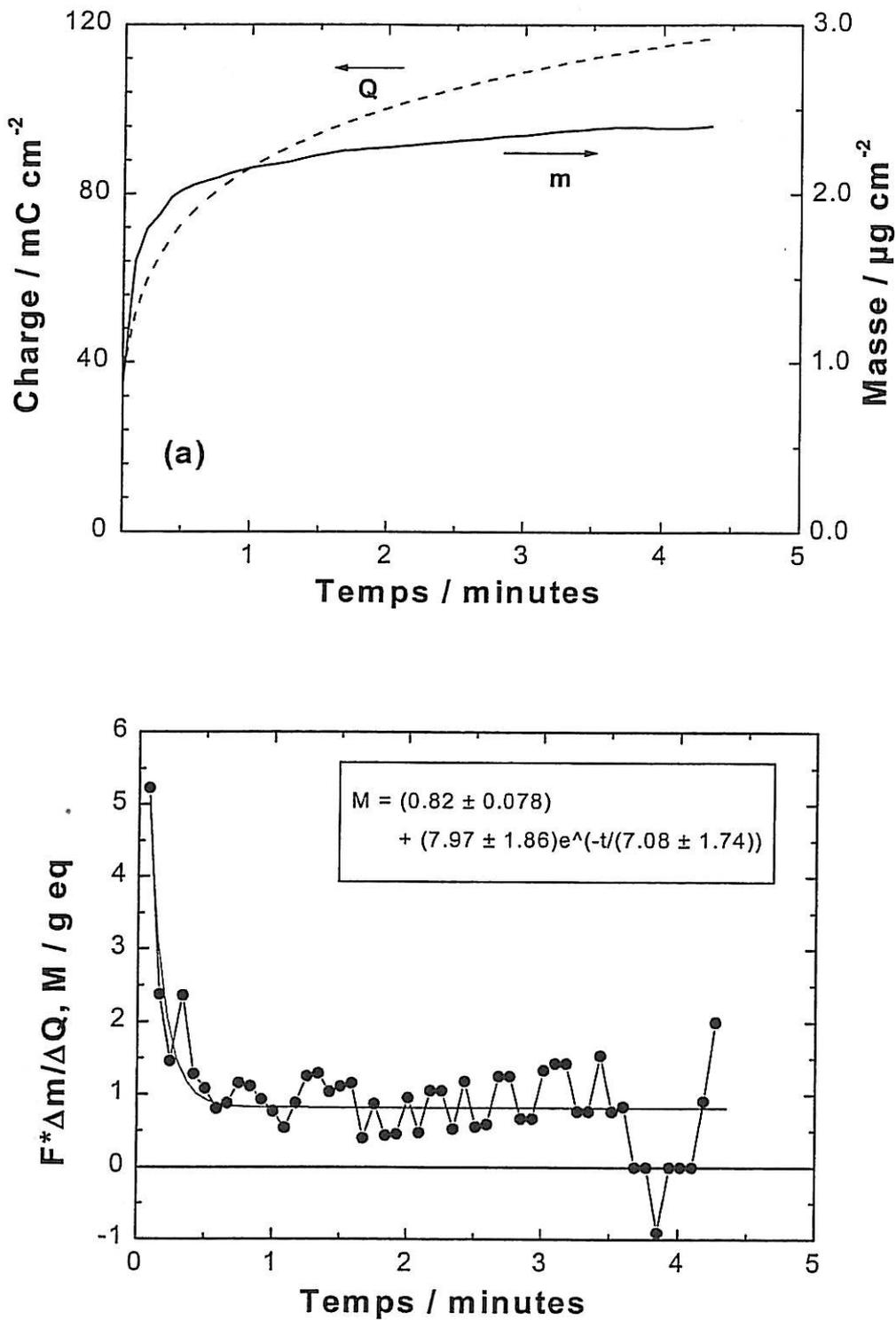


Figure IV-25 : Les résultats de Microbalance Electrochimique à Cristal de Quartz pendant la formation de pATA : ATA 0,2M + NaOH 0,1M dans méthanol. $E=1,2V$, électrode fixe.

Nous avons calculé la masse moléculaire apparente M (Figure 25b). Nous pouvons constater une décroissance exponentielle de M avec le temps. Sa valeur est loin de celle attendue pour

l'électropolymérisation de l'ATA : un électron pour inclure une molécule d'ATA dans pATA, soit 92 g eq.

Ces résultats indiquent donc que l'oxydation de l'ATA s'effectue en parallèle avec la formation d'oligomères solubles, résultat confirmé par une coloration jaunâtre de la solution après les mesures effectuées également avec la dissolution du cuivre.

La figure IV-26 montre la variation de masse en fonction du temps pendant la formation du pATA par voltammétrie cyclique.

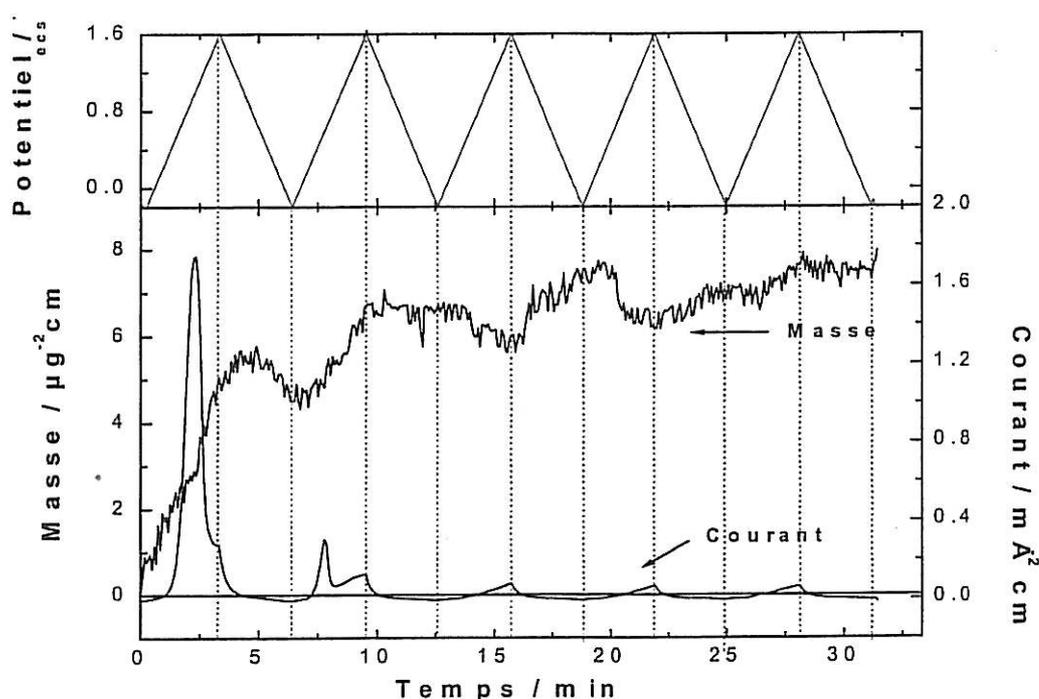


Figure IV-26 : Les résultats de Microbalance Electrochimique à Cristal de Quartz pendant la formation de pATA par voltammétrie cyclique : ATA 0,2M + NaOH 0,1M dans le méthanol. $dE/dt = 10mV s^{-1}$

Sur la courbe du courant en fonction du temps, on note le pic anodique comme on l'a observé sur la figure IV-1. Mais sur cette figure, le pic est présent même au-delà du troisième cycle de balayage en potentiel contrairement au cas précédent. Ceci est dû à une différence de l'état de surface entre le cas du cuivre massif (figure IV-1) et le cas du cuivre électrodéposé pour ces mesures gravimétriques.

On note un gain de masse plus important pour le premier cycle de balayage (aller), $5,4 \mu g cm^{-2}$. Une faible variation de masse est observée pendant le retour. La masse atteinte à la fin du balayage est de $8 \mu g cm^{-2}$ correspondant à une épaisseur de 80 nm. Cette valeur est plus grande que celle

obtenue avec l'électropolymérisation à potentiel constant mais nettement plus faible que celle obtenue avec le pMBIH.

IV.3.2 Pouvoir protecteur du pATA sur la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M

Les mesures sont effectuées au potentiel de circuit ouvert, dans un domaine de fréquence variant de 10kHz à 10mHz.

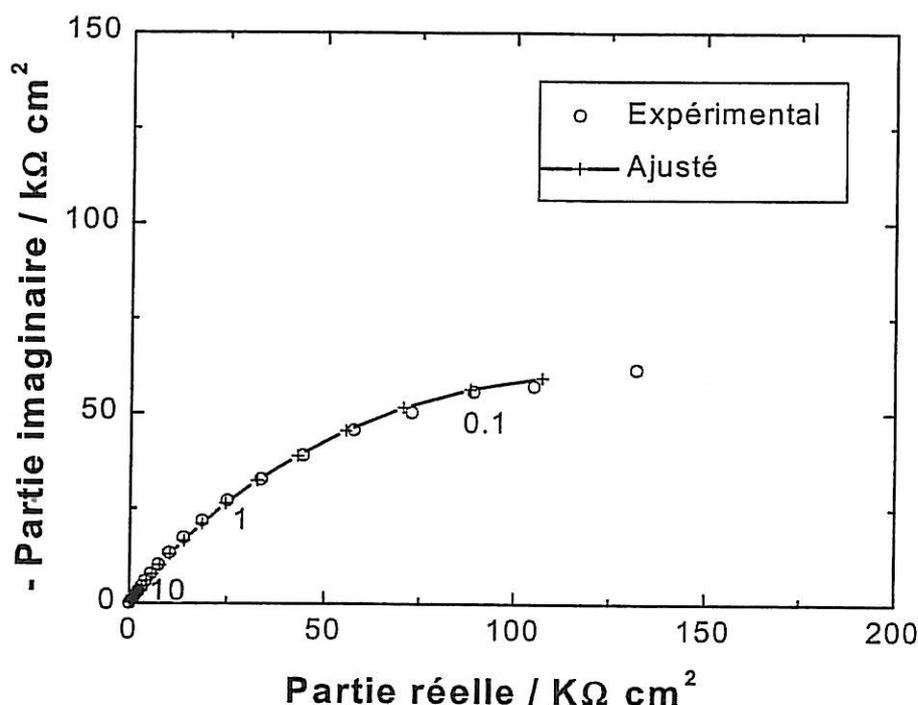


Figure IV-27 : Corrosion dans NaCl 0,5M du Cu recouvert de pATA formé au potentiel 1,2 V. 2h d'immersion avant la mesure de SIE.

Comme dans le cas du poly-2-mercaptobenzimidazole, l'interface est représentée par deux capacités : la capacité du film et celle de la double couche. L'épaisseur du film évaluée à partir de la capacité de film est nettement inférieure à celle déterminée par la microbalance à cristal de quartz, comme dans le cas du film pMBIH. Cette différence peut, comme dans le cas du pMBIH, être expliquée par une structure du film disposant d'une couche barrière à l'intérieur et une couche poreuse à l'extérieur. La variation de la résistance de transfert de charge est représentée sur la figure IV-28.

On note que cette résistance présente la même allure quel que soit le potentiel de formation du polymère. R_t décroît au début d'immersion puis elle augmente avec le temps au bout de

quarante jours d'immersion. Elle reste de l'ordre de $200 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ à la fin de cette mesure, ce qui montre une bonne tenue à la corrosion. Les produits de corrosion formés au début de l'immersion colmatent progressivement les pores présents dans le film de pATA.

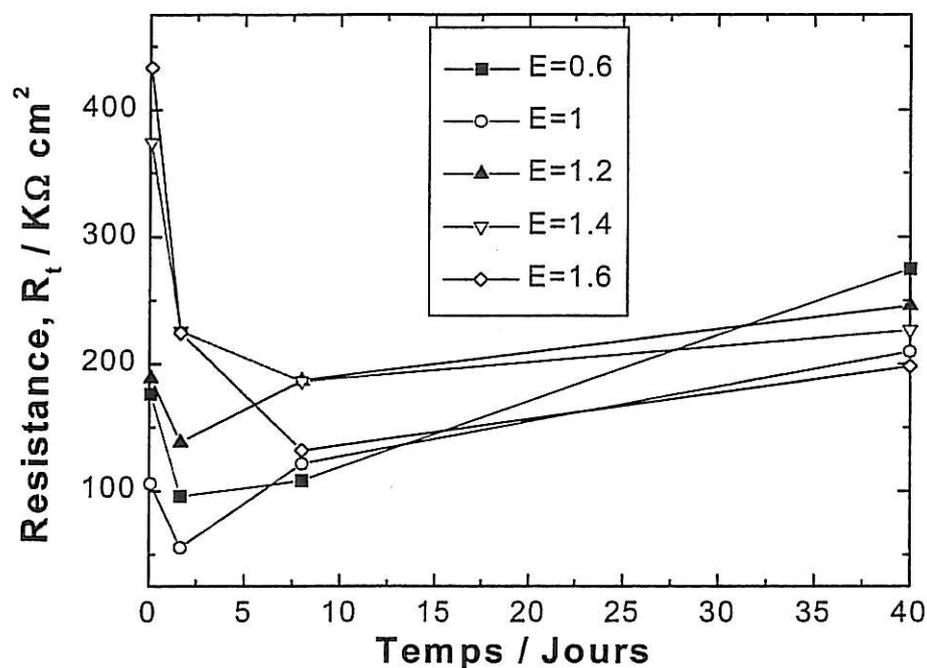


Figure IV-28 : Evolution de la résistance de transfert de charge du cuivre recouvert de poly-ATA.

La figure suivante résume les variations de la résistance de transfert de charge du cuivre sans protection et protégé par l'ATA en tant qu'inhibiteur et film de polymère formé au potentiel 1,4V.

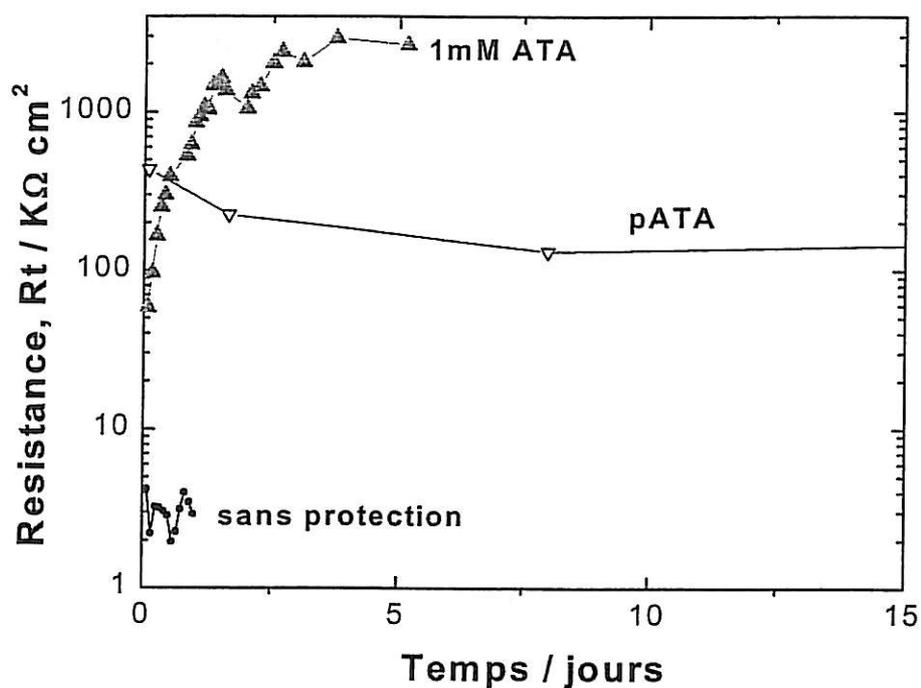


Figure IV-29 : Evolution de la résistance de transfert de charge du cuivre nu en absence et en présence d'ATA et du cuivre recouvert de pATA.

On note que le poly-ATA assure également une bonne protection du cuivre dans NaCl 0,5M, bien que moins efficace que celle obtenue avec l'inhibiteur en solution, cette protection reste suffisante.

IV.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. C. Pham, G. Tourillon, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* **111** (1980) 385
- [2] J. Messier, *Mat. Techniques*, **314** (1991) 37
- [3] M. Gazzard, in « Handbook of conducting polymers » (edited by T. A. Skotheim) 1, Marcel Dekker, New York (1986) 673.
- [4] R. Bitthin, *Solid State Sci.* **63** (1985) 206.
- [5] D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1022.
- [6] D. A. Wroblewski, B. C. Benicewicz, K. G. Thompson, C. J. Bryan, *ACS Polymer Preprints*, **35** (1994) 265.
- [7] W. K. Lu, R. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.*, **71** (1995) 2163.
- [8] V. Brusica, M. Angelopoulos, T. Graham, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 436.
- [9] B. Wessling, *Adv. Mater.*, **6** (1994) 226.
- [10] F. Beck, R. Michaelis, *J. Coat. Technology* 64-808 (1992) 59.
- [11] G. Mengoli, S. Daolio, U. Giulio, F. Folonari, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 483.
- [12] G. Mengoli, M. M. Musiani, B. Pelli, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 1733.
- [13] G. Mengoli, M. M. Musiani, F. Furlanetto, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 162.
- [14] F. Bruno, M. C. Pham, J. E. Dubois, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 451.
- [15] Ph. Mourcel, M. C. Pham, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* **145** (1983) 467.
- [16] M. C. Pham, P. C. Lacaze, Ph. Mourcel, J. E. Dubois, *J. Appl. Electrochem.* **16** (1986) 393.
- [17] F. T. A. Vork and L. J. J. Janssen, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 1513.
- [18] L. F. Warren and D. P. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 101.
- [19] K. Honda, T. Iyoda, and T. Shimizu, Abstract IL 3-3 in "42nd Meeting of the International Society of Electrochemistry", Montreux (Switzerland) August 1991.

-
- [20] J. Fauvaques, A. Digua, M. A. Petit, J. Savard, *Makromol. Chem.* **186** (1985) 2415.
- [21] G. Zotti, G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.* **163** (1984) 385.
- [22] I. Sekine, K. Kohara, T. Sugiyama, M. Yuasa, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3090.
- [23] A. De Bruyne, J. L. Delplancke, R. Winand, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 284.
- [24] F. X. Perrin, M. Wery, J. Pagetti, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 821.
- [25] A. Guenbour, A. Kacemi, and A. Benbachir, *Progress in organic coatings*, **39** (2000) 151.
- [26] S. Kertit, J. Aride, A. Srhiri, A. Ben Bachir, K. Elkacemi, and M. Etman, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 835.
- [27] G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco, M. M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1981) 4247.
- [28] M.Keddam, A.Srhiri, H.Takenouti, B.Trachli, Acte du 11 forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (1998) 367.
- [29] B. Trachli, M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti,, *Corrosion Sci., sous presse*
- [30] F.X. Perrin et J. Pagetti, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 1647.
- [31] B.Trachli, B.Assouli, A.Srhiri, M.C.Bernard, M.Keddam, H.Takenouti, Journées de Chimie physique Appliquée : Electrochimie 26-27 novembre 1998- Rabat, Maroc.
- [32] M.Keddam, A.Srhiri, H.Takenouti, B.Trachli, Journées d'électrochimie de Toulouse, 1-4 juin 1999
- [33] M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti, B. Trachli, *Progress in Organic Coatings*, **1120** (2001) 1
- [34] B.Trachli, B.Assouli, A.Srhiri, M.Keddam, H.Takenouti, Journées de Chimie physique Appliquée : Electrochimie 26-27 novembre 1998- Rabat, Maroc.
- [35] M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti, B. Trachli, Acte du 12ème Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris (1999) 149.
- [36] M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti, B. Trachli, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research Budapest, May-June 2000. Proceedings (CD-Rom), édité par E. Kalman, Budapest (2000) E-066.
- [37] C. Gabrielli, H. Takenouti, J. Moslih, M. C. Pham; *Proceedings of Eurocorr'87*, **715** (1987).

-
- [38] K.T. Carron, M.L. Lewis, Jian Dong, Jianfu Ding, Gi Xue et Yu Chen, *J. of Mat. Sci.* **28** (1993) 4099.
- [39] Gi Xue, Xueying Huang et Jianfu Ding; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 1229.
- [40] Gi Xue, Xue-Ying Huang, Jian Dong, Junfeng Zhang ; *J. Electroanal. Chem.* **310** (1991) 139.
- [41] Gi Xue et Quinpin Dai; *Spectroscopy Letters* **27** (1994) 341.
- [42] Gi Xue et Yun Lu; *Langmuir* **10** (1994) 967.
- [43] A. Bigotto; *Spectroscopy Letters* **24** (1991) 69.
- [44] C.N.R. Rao et R. Venkataraghavan; *Spectrochimica Acta*, **18** (1962) 541.
- [45] G. Niaura, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3507.
- [46] P. Bernard, M. Keddam, H. Takenouti; *J. Electroanal. Chem.*, **396** (1995) 325.

CHAPITRE V

**INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU
NaCl 0,5M EN PRESENCE D'AMMONIAC A pH 9,25**

Le cuivre est un métal largement utilisé pour les échangeurs thermiques grâce à sa conductivité thermique élevée et sa grande résistance à la corrosion.

La bonne résistance à la corrosion du cuivre et de ses alliages est associée à la formation, à sa surface, d'un film adhérent et protecteur d'oxydes de cuivre, produits issus de processus de corrosion. Malgré cette propriété d'auto-protection, différents paramètres déterminent la durée de vie de ce matériau, notamment la qualité de l'état de surface, la présence de défauts de fabrication. Particulièrement, dans le cas du cuivre utilisé pour les condenseurs thermiques, la pollution de l'eau de refroidissement et celle de la vapeur en présence de produits soufrés ou d'ammoniac présentent des facteurs néfastes vis-à-vis de la dégradation de ce matériau. Dans cette partie du travail, nous nous intéressons à la corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M en présence d'ammoniac et son inhibition par des composés de type azoles.

V.1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le cuivre en solution présente deux degrés d'oxydation I et II. En milieu aqueux et en absence de complexant, l'ion Cu^{2+} est généralement majoritaire. Lorsque le milieu est acide, les formes hydroxylées de Cu(II), telles que $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, deviennent très minoritaires et le cuivre dissous existe uniquement sous la forme de l'ion Cu^{2+} .

La présence d'ammoniac dans la solution entraîne la formation de complexes avec le cuivre [1], les réactions globales suivantes ont lieu :

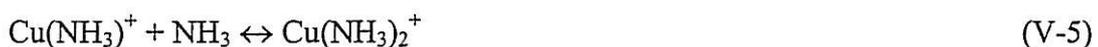


L'ammoniac étant un complexant beaucoup plus puissant que l'eau [2]. Les complexes du cuivre avec l'ammoniac sont prédominants par rapport aux complexes hydroxylés du cuivre.

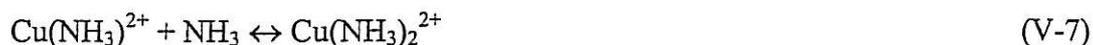
Les équilibres chimiques de complexation de Cu^+ et Cu^{2+} avec l'ammoniac peuvent être présentés sous la forme générale suivante :



Ainsi la réaction de complexation de Cu^+ avec l'ammoniac peut être représentée par les étapes élémentaires suivantes :



De même, la réaction de complexation de Cu^{2+} avec l'ammoniac peut être représentée par les étapes élémentaires suivantes :



Dans notre milieu d'étude, en plus de l'ammoniac, les ions chlorures peuvent former des complexes avec le cuivre et notamment le complexe CuCl_2^- suivant les réactions II-11 et II-12. D'autres formes de complexes peuvent également exister dans ce milieu, les complexes hydroxylés, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Le système devient plus compliqué. La formation de complexes de cuivre avec l'ammoniac empêche la formation de films d'oxydes qui protègent le substrat et la corrosion est accélérée dans ce cas.

Certains auteurs ont montré que le cuivre dans une solution aqueuse est sensible à la corrosion sous contrainte même dans des conditions où le métal n'est pas passivé [3]. De nombreux travaux ont montré que l'ammoniac provoque la fissuration du laiton [4-6].

V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons étudier la cinétique de la dissolution du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M en présence d'ammoniac à pH 9,25 par les courbes courant-potentiel et masse-potentiel. Ensuite, le pouvoir protecteur du BITA sur la corrosion du cuivre dans ce milieu sera entrepris essentiellement à l'aide des mesures d'impédance électrochimique. Quelques comparaisons avec l'effet inhibiteur de l'ATA seront également présentées.

V.2.1 La cinétique électrochimique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M en présence d'ammoniac à PH =9,25

V.2.1.1 Courbes intensité-potentiel

Les tests de corrosion sont effectués dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M tamponnée par l'ammoniac à pH 9,25: NH_3 0,05M + NH_4Cl 0,05M. La solution est à la température ambiante et en équilibre thermodynamique avec l'air.

Les figures V-1 et V-2 représentent les courbes intensité-potentiel anodiques et cathodiques enregistrées sur une électrode de cuivre après une heure d'immersion dans ce milieu à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Le balayage en potentiel s'effectue à une vitesse de 1mV s^{-1} .

Nous constatons que les courants cathodiques et anodiques dépendent de la vitesse de rotation de l'électrode. L'effet de transport de matière sur la vitesse de dissolution du cuivre a été déjà observé par Deslouis et al. qui ont travaillé en milieu NaCl 0,5M en absence d'ammoniac [7]. Un plateau de courant limite du processus cathodique est observé entre $-0,5$ et -1V , ce courant limite correspond bien à la réduction de l'oxygène dissous.

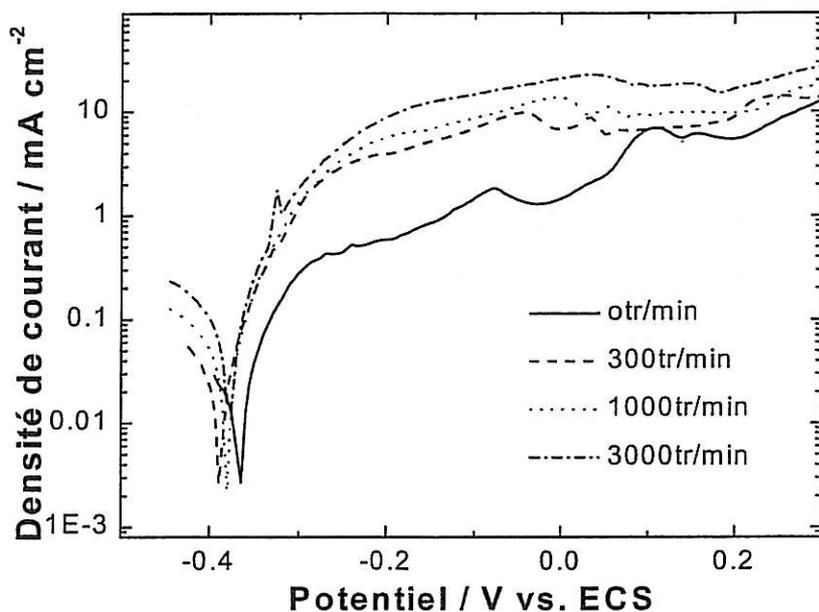


Figure V-1 : Courbes anodiques enregistrées à différentes vitesses de rotation de l'électrode de cuivre dans NaCl 0,5M à pH 9,25: NH₃ 0,05M + NH₄Cl 0,05M.

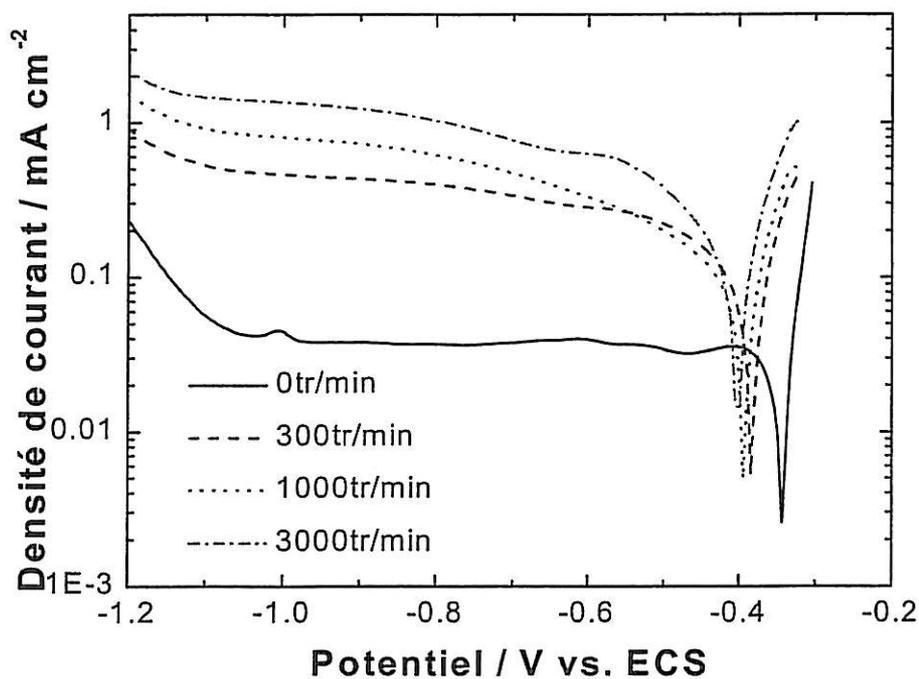


Figure V-2 : Courbes cathodiques enregistrées à différentes vitesses de rotation de l'électrode de cuivre dans NaCl 0,5M à pH 9,25: NH₃ 0,05M + NH₄Cl 0,05M.

La figure V-3 représente l'évolution de la densité du courant à -0,8V en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode pour différents temps d'immersion à E_{corr}.

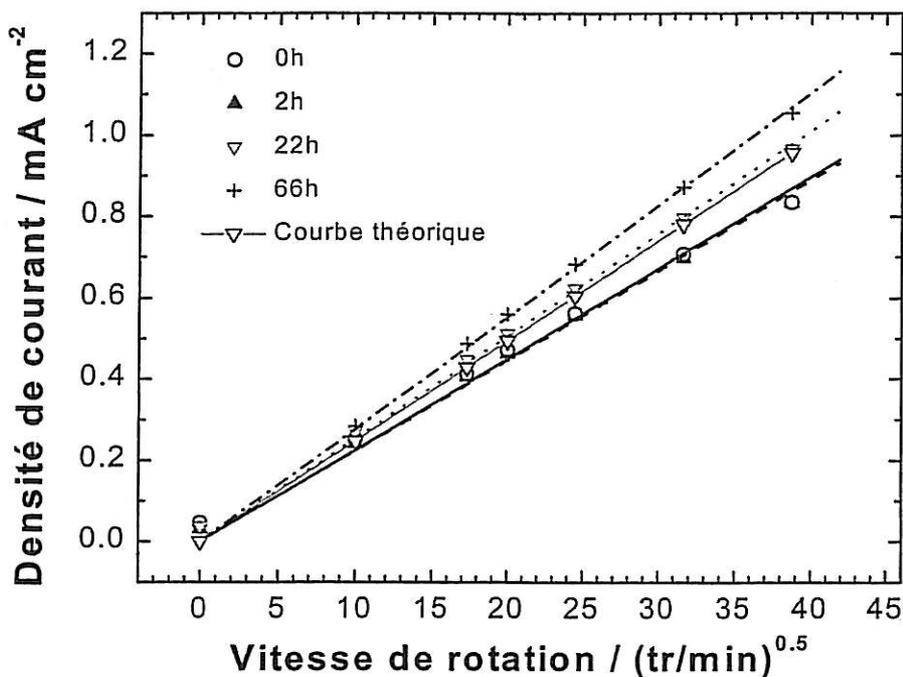


Figure V-3 : Evolution en fonction de la vitesse de rotation et du temps de la densité de courant mesurée au potentiel $-0,8V$.

Le courant varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. La pente de cette courbe augmente en valeur absolue avec le temps d'immersion au potentiel du circuit ouvert. Ceci est dû à la rugosité de la surface qui augmente avec le temps.

On représente également sur la même figure la courbe théorique calculée à partir de l'équation de Levich (V-10) ou l'espèce électroactive est l'oxygène dissous:

$$i_L = 0,62 \text{ nF } D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} C_0 \quad (\text{V-10})$$

D: coefficient de diffusion = $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

ν : viscosité cinématique du milieu = $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

F: constante de Faraday = 96500 C

n: nombre d'électrons échangés dans la réaction globale = 4

C_0 : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive = $2 \cdot 10^{-7} \text{ mole cm}^{-3}$

On constate que les courbes expérimentales à 0 et 2h d'immersion sont légèrement au-dessus de la droite théorique. Ceci est dû au fait que la surface réelle est supérieure à la surface apparente.

V.2.1.2 Mesures gravimétriques

Les figures V-4 et V-6 représentent la variation de masse au cours du balayage de potentiel anodique et cathodique en absence d'inhibiteur. Le balayage de potentiel est effectué après deux heures d'immersion de l'électrode dans NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25. L'utilisation de la microbalance à cristal de quartz n'a pas permis le recours à l'électrode tournante, cette partie de l'étude est donc limitée à une électrode fixe.

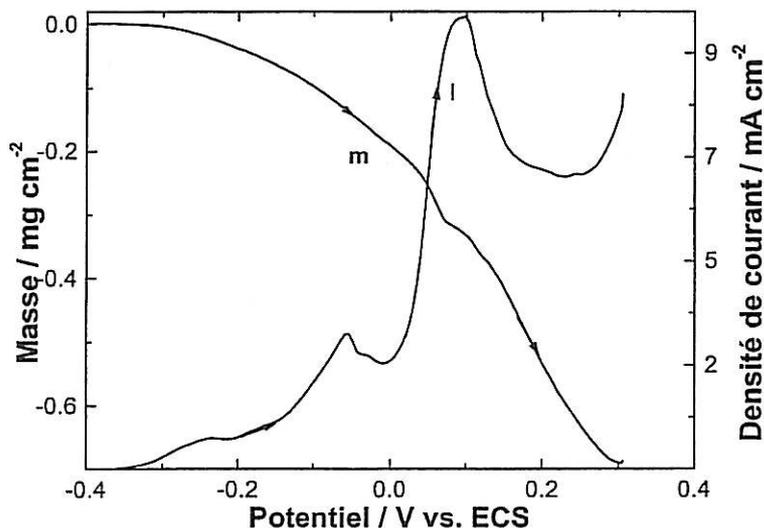


Figure V-4 : Variation de la masse et du courant pendant un balayage anodique de potentiel du système cuivre électrodéposé / NaCl 0,5M tamponné à pH 9,25: NH₃ 0,05M + NH₄Cl 0,05M.

Le courant augmente avec le potentiel et deux pics anodiques ont été observés comme dans le cas de l'électrode de cuivre massif fixe (voir fig. V-1). Les potentiels et les densités de courant enregistrés entre les deux types d'électrode (massive et électrodéposée) sont très proches. Ce qui permet ainsi d'étendre les résultats de MECQ aux électrodes massives. En parallèle, la masse diminue avec le balayage anodique du potentiel d'une façon continue. L'absence de plateau sur la courbe m-E montre que le NH₃ empêche la passivation du cuivre par la formation d'oxyde. En utilisant l'équation II-30, nous avons évalué la masse moléculaire apparente M des différentes espèces formées à la surface du cuivre durant sa polarisation anodique dans ces conditions. La figure V-5 représente les résultats de ce calcul.

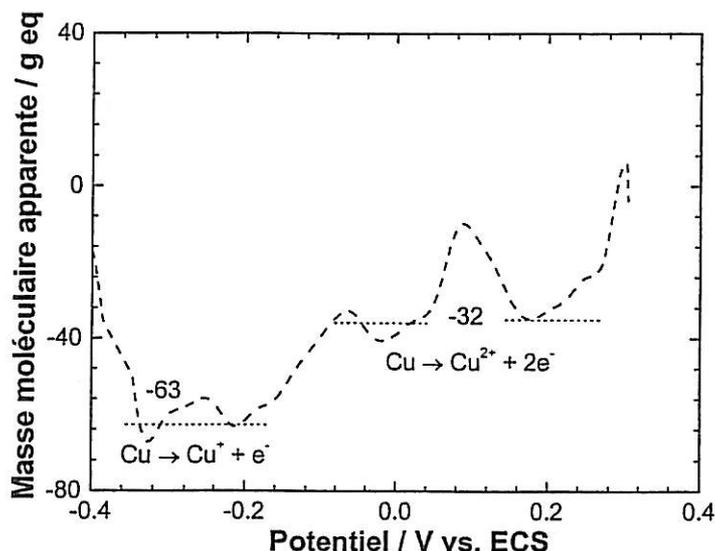


Figure V-5 : Evolution en fonction du potentiel de la masse moléculaire apparente ($F \Delta m / \Delta Q$) calculée par la loi de Faraday à partir des variations de masse et de courant représentées sur la figure V-4.

Lorsque le potentiel est inférieur à -0,17 V, la masse apparente est d'environ -63 g eq, cette valeur correspond à la dissolution du cuivre en cuivre monovalent. Cette masse augmente avec le potentiel et atteint une valeur de -32 g eq à partir du potentiel du potentiel -0,087 V, cette valeur correspond à la dissolution du cuivre en cuivre bivalent.

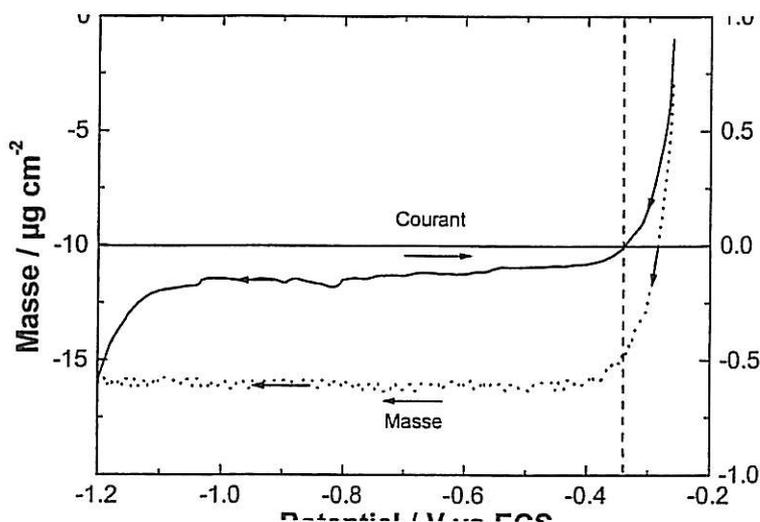


Figure V-6 : Variation de la masse et du courant pendant un balayage cathodique de potentiel du cuivre, électrodéposé, dans NaCl 0,5M tamponné à pH 9,25.

Pour le tracé cathodique, nous pouvons remarquer que lorsque le courant est anodique ($i > 0$) au début du balayage, potentiel supérieur à -350 mV, la masse décroît en accord avec la dissolution de l'électrode de cuivre. Au-delà de ce potentiel, et sur le plateau de courant de

réduction de l'oxygène dissous, la masse reste presque constante. Ceci montre qu'il n'y a pas de films d'oxyde de cuivre qui se forme au potentiel de corrosion et qui soit susceptible de se réduire dans ce domaine de potentiel comme nous le verrons plus loin.

V.2.2 Etude de la corrosion du cuivre et de son inhibition par le BITA dans une solution de NaCl 0,5M en présence d'ammoniac à pH= 9,25

Pour examiner l'effet du BITA sur la corrosion du cuivre dans un milieu chloruré en présence d'ammoniac, nous avons d'abord effectué des mesures gravimétriques en absence et en présence de cette substance. Cette étude est complétée par des mesures d'impédance électrochimique afin d'évaluer quantitativement le pouvoir protecteur de BITA.

V.2.2.1 Mesures gravimétriques

Dans cette partie, nous avons suivi la variation de la masse en fonction du temps au potentiel du circuit ouvert.

La figure V-7 et V-8 représentent respectivement la variation du potentiel et de la masse en fonction du temps du cuivre dans NaCl 0,5M à pH 9,25 en présence et en absence du bitriazole à deux concentrations différentes 10^{-2} et 10^{-3} M.

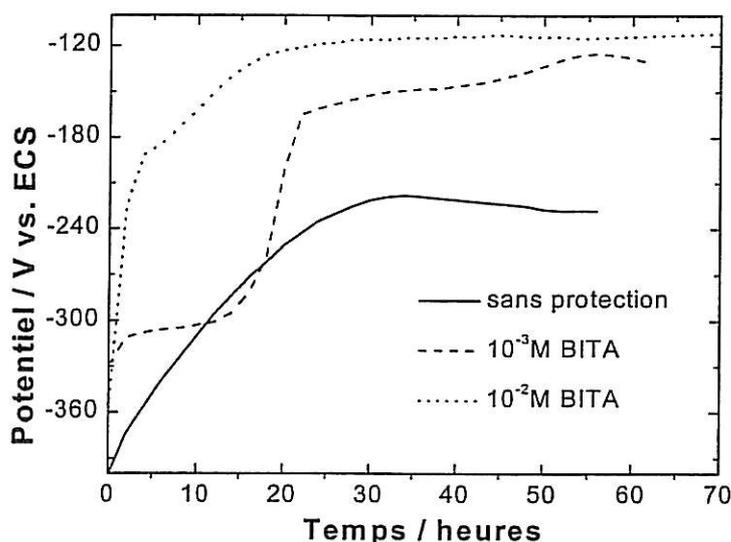


Figure V-7 : Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre massif dans NaCl 0,5M tamponnée par l'ammoniac à pH 9,25 en absence et en présence du bitriazole.

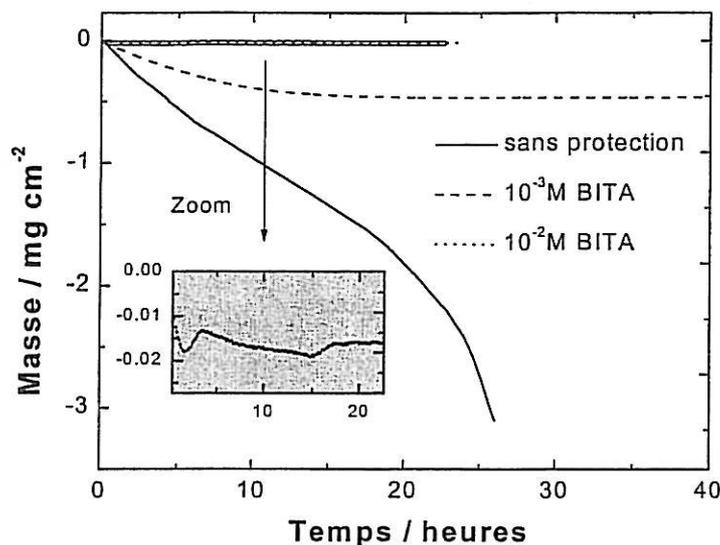


Figure V-8 : Evolution en fonction du temps de la masse d'une électrode de cuivre électrodéposé dans NaCl 0,5M tamponnée par l'ammoniac à pH 9,25 en absence et en présence du bitriazole.

Quels que soient les milieux utilisés, le potentiel tend vers des valeurs plus positives avec le temps indiquant soit le ralentissement du processus anodique plus prépondérant, dû à la formation de films d'oxydes, soit l'accélération du processus cathodique de réduction d'oxygène dissous. La mesure de la vitesse de corrosion permet de trancher entre les deux possibilités.

En absence du bitriazole, la masse décroît avec le temps pendant toute la durée de la mesure. En plus, cette décroissance s'accélère avec le temps indiquant que la vitesse de corrosion augmente aussi avec le temps. Ceci montre l'accélération du processus cathodique en accord avec les résultats présentés sur la figure V-3. La surface réelle c'est-à-dire la rugosité de surface croît avec le temps conduisant à l'augmentation de la vitesse de réduction de l'oxygène

En présence du bitriazole, la masse décroît avec le temps et atteint une valeur stationnaire au bout de 10 heures d'immersion à 10^{-3} M. La perte de masse est moins importante qu'en absence d'inhibiteur. A 10^{-2} M, la masse diminue légèrement au début de l'immersion pour atteindre une valeur stationnaire. Ces résultats indiquent qu'en présence du bitriazole, c'est le ralentissement du processus anodique de dissolution du cuivre qui est prépondérant. Le cuivre se dissout en début d'immersion conduisant à la formation de complexe Cu(I)-BITA qui précipite sur la surface de l'électrode. Ce qui semble indiquer que la vitesse de formation du complexe Cu(I)-BITA est plus rapide que celle du Cu(I)-NH₃.

Comme on peut le déduire de la courbe m-t en présence de BITA, le courant de corrosion ne peut être correctement évalué dans une durée d'immersion longue. En effet, elle passe en dessous du seuil de précision de la mesure. C'est pourquoi nous avons eu recours aux mesures d'impédance électrochimique pour évaluer quantitativement le pouvoir protecteur de BITA.

V.2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer la vitesse de corrosion de cuivre dans ce milieu en absence et en présence d'inhibiteur. Ces mesures ont été effectuées au potentiel de circuit ouvert dans un intervalle de fréquence compris entre 100kHz et 10mHz.

V.2.2.2a Mesure en absence d'inhibiteur

La figure V-9 et V-10 représente les diagrammes d'impédance obtenus respectivement après deux heures et 14h d'immersion, dans NaCl 0,5M à pH 9,25, d'une électrode de cuivre fixe et tournante à 1000tr min⁻¹.

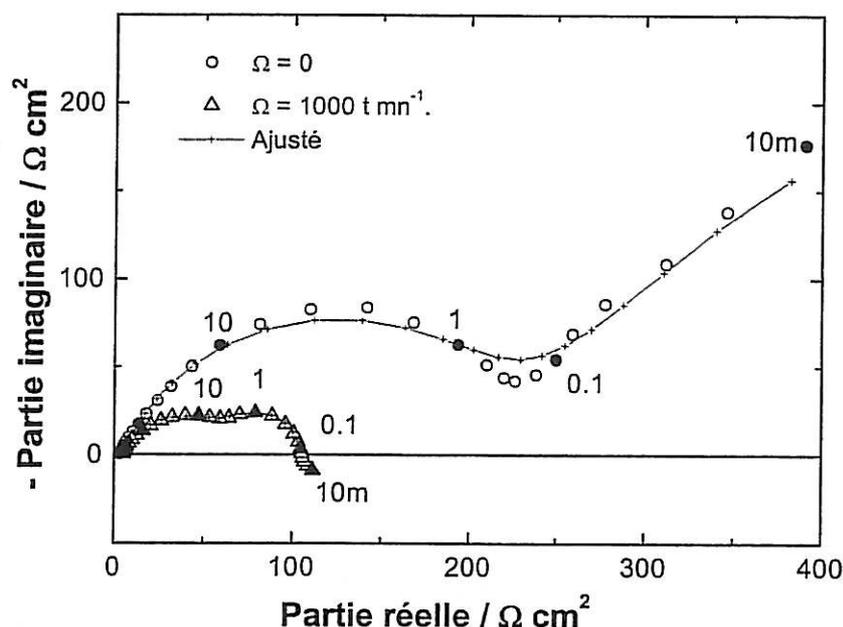


Figure V-9 : Corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25. 2h d'immersion avant la mesure SIE.

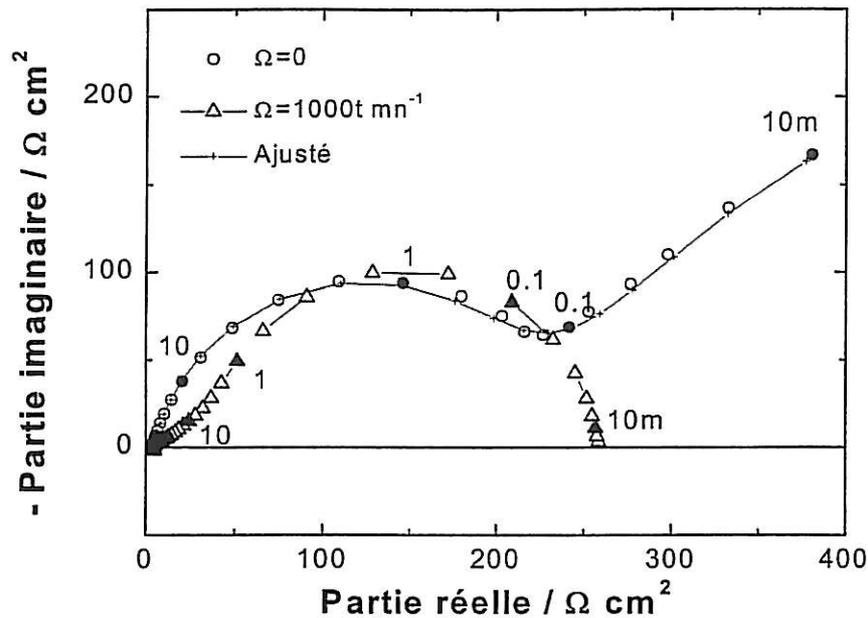


Figure V-10 : Corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25. 14h d'immersion avant la mesure SIE.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface et l'influence de la vitesse de rotation sur la vitesse de corrosion [8]. Par ailleurs, les courbes intensité-potentiel enregistrées dans ces conditions montrent que les branches anodiques et cathodiques dépendent de la vitesse de rotation de l'électrode.

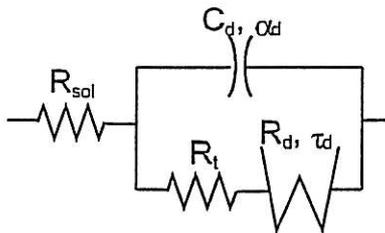


Figure V-11 : Circuit électrique équivalent utilisé pour simuler les résultats de SIE.

$$W = 0,739 R_d \sqrt{1,83 + j \omega \tau_d} / (1 + j \omega \tau_d)$$

Ces spectres sont représentés par le circuit électrique équivalent de la figure V-11 et les valeurs de chaque élément ont été déterminées par la méthode de Simplexe. Les résultats de l'impédance calculés sont également tracés sur les mêmes figures V-9 et V-10. Les évolutions de R_t et C_d obtenues par le calcul de Simplexe en fonction du temps sont représentées sur la figure V-12.

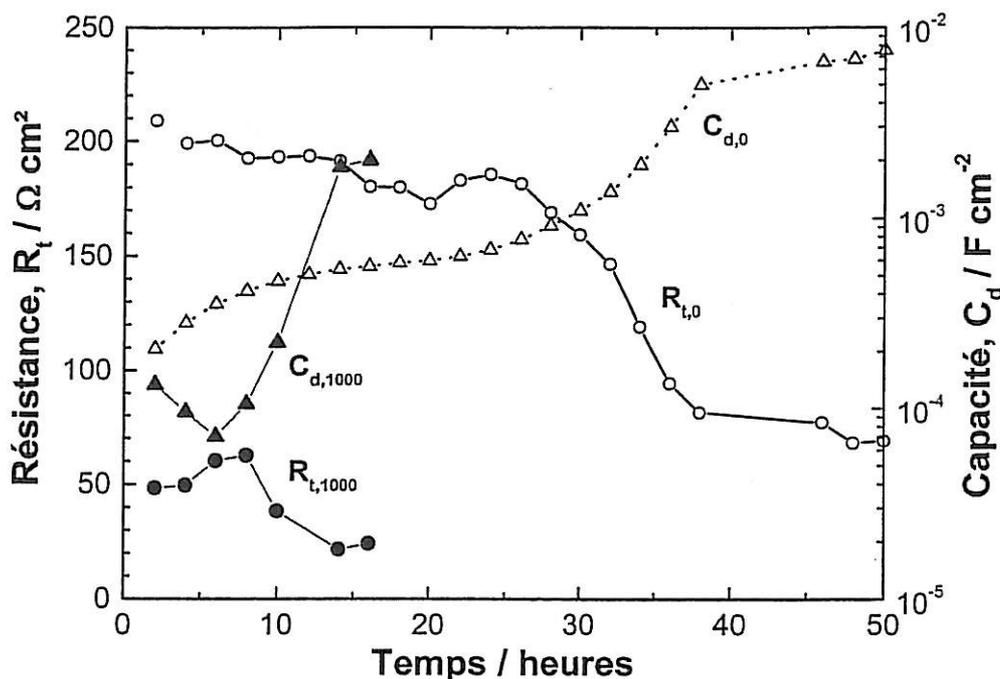


Figure V-12 : Evolution des résistances de transfert R_t et capacités de double couche C_d .
Cu / NaCl 0,5M tamponné par NH_3 à pH 9,25 sans inhibiteur. $\Omega = 0$ et 1000 tr min^{-1} .

R_t diminue avec le temps indiquant une augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre en fonction du temps en accord avec les mesures gravimétriques. Simultanément, C_d , initialement de 50 à 100 $\mu\text{F cm}^{-2}$, en bon accord avec la valeur fréquemment rencontrée, atteint quelques mF cm^{-2} . Cette augmentation indique l'accumulation de produits de corrosion conduisant à l'augmentation de la surface réelle de l'électrode. La variation de C_d est par ailleurs en accord avec celle de R_t .

La valeur de R_t nettement plus petite avec l'électrode tournante indique que la vitesse de corrosion est régie partiellement par le processus de transport de matière, qui agit comme l'illustrent les figures V-1 et V-2, à la fois sur les processus anodique et cathodique.

La boucle en basses fréquences est reliée au transport de matière, ce phénomène disparaît au bout de 40 heures d'immersion et on observe deux boucles capacitatives. Celle reliée à la capacité de la double couche et une capacité en basses fréquences de dizaines de mF cm^{-2} . Ce résultat confirme l'accumulation de produit de corrosion qui participe au processus rédox et au fait que cette couche perturbe complètement la cinétique de transport de matière.

V.2.2.2b Mesure en présence du bitriazole

Les figures V-13 a, b, c, d représentent les spectres d'impédance obtenus respectivement après 2h, 14h, 24h et 54h d'immersion d'une électrode de cuivre fixe dans NaCl 0,5M à pH

9,25 en absence et en présence du BITA. Le comportement du cuivre dans ce milieu est étudié en présence de l'inhibiteur BITA à deux concentrations différentes 10^{-3} et 10^{-2} M.

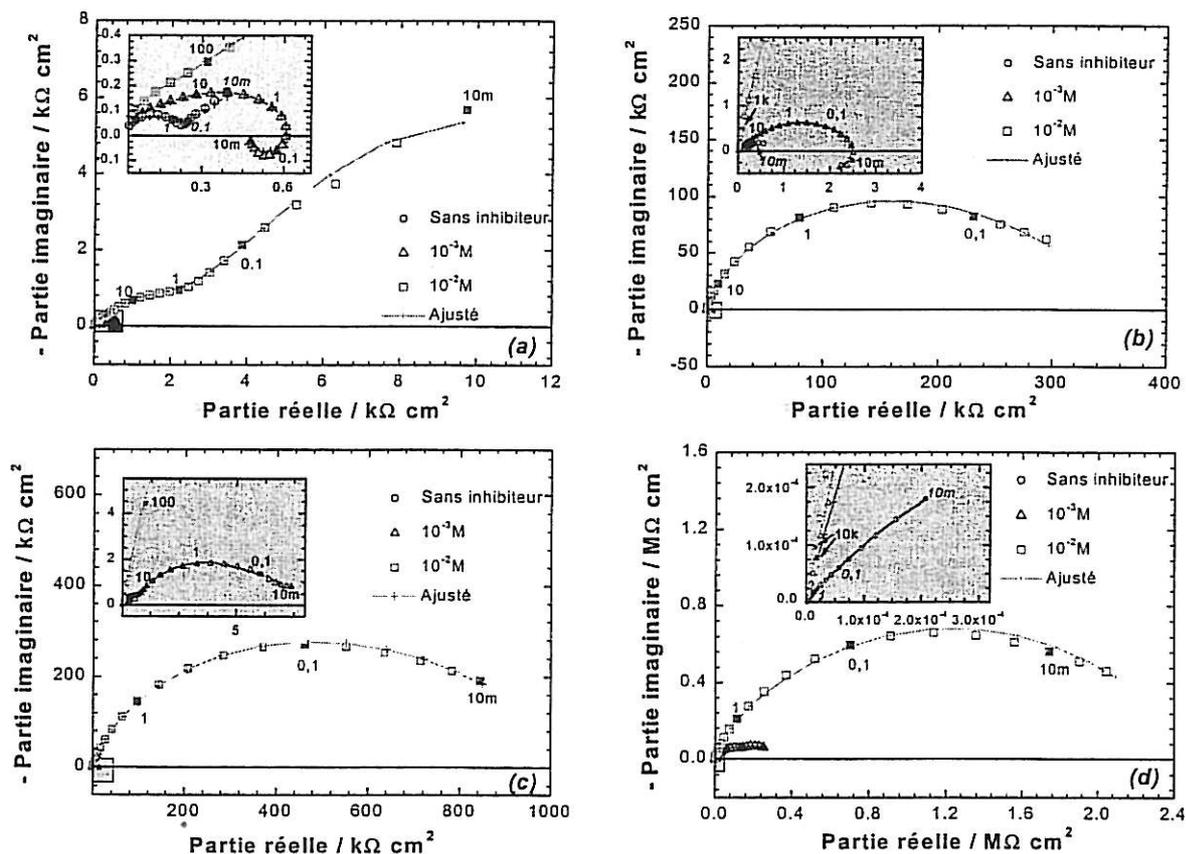


Figure V-13 : Corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25 en absence et en présence de BITA. (a) 2h, (b) 14h, (c) 24h et (d) 54h d'immersion avant la mesure SIE.

L'allure de ces diagrammes dépend de la concentration du BITA utilisée [8].

En présence du BITA à 10^{-3} M, les diagrammes d'impédance révèlent plusieurs boucles reliées à différents phénomènes électrochimiques. Jusqu'à 14h d'immersion, on observe sur le spectre deux boucles capacitatives en hautes et moyennes fréquences et une boucle inductive en basses fréquences. La première boucle en hautes fréquences n'est pas observée en absence du BITA. Elle est reliée alors à la capacité de film (C_f) due à la formation de complexe Cu(I)-BITA en parallèle avec la résistance de film (R_f) correspondant à l'inverse de la conductance ionique. La seconde boucle est reliée à C_d en parallèle avec R_t . La boucle inductive observée en basses fréquences n'est pas observée en absence du BITA, donc son apparition est reliée à la présence de ce dernier. Elle est peut être liée à un phénomène d'adsorption-désorption de l'inhibiteur de la surface de l'électrode. A partir de 28h d'immersion, on n'observe que les deux boucles capacitatives, $C_f - R_f$ et $C_d - R_t$. Ceci suppose que l'adsorbat devient de plus en

plus stable et le processus d'adsorption-désorption d'inhibiteur ne peut se faire de façon réversible.

Les résultats de l'ajustement de paramètres sont représentés sur les figures V-14 et V-15. Ces courbes représentent l'évolution avec le temps des éléments, capacités et résistances, des deux boucles capacitatives observées en présence de 10^{-3} et 10^{-2} M de BITA respectivement.

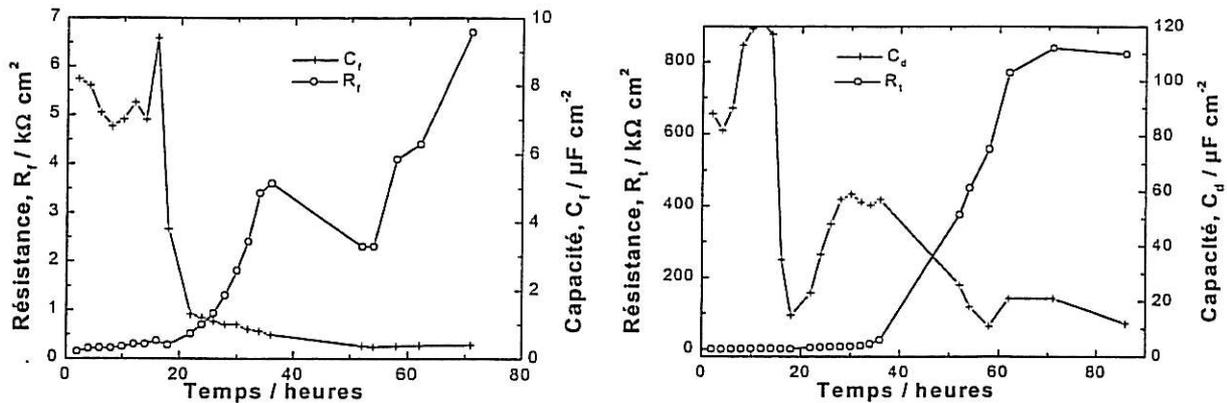


Figure V-14 : Evolution en fonction du temps des résistances et capacités. Cu en présence de 10^{-3} M BITA. $\Omega = 0 \text{tr min}^{-1}$

La figure V-14 montre que C_f à 10^{-3} M de BITA reste de quelques $\mu\text{F cm}^{-2}$ pendant 15h puis elle diminue avec le temps pour se stabiliser autour d'une valeur de $0,4\mu\text{F cm}^{-2}$. Dans le même temps, la résistance du film augmente, ceci indique un épaississement du film superficiel, cette résistance est d'une centaine de Ωcm^2 initialement et atteint quelques $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ à la fin de l'expérience.

Pour cette solution, C_d augmente avec le temps jusqu'à 15h d'immersion. Pendant cette période, R_t reste faible donc la corrosion se déroule à une certaine vitesse et qu'il y a une accumulation de produit de corrosion. Cependant la variation de $C_f - R_f$ montre que ce film n'est pas protecteur à ce stade d'immersion. C'est également pendant cette période que l'on observe la boucle inductive. Cette capacité diminue au-delà et elle tend vers une dizaine de $\mu\text{F cm}^{-2}$. Quant à R_t , de quelques dizaines $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ initialement, elle augmente d'une façon brutale pour atteindre $800 \text{k}\Omega \text{cm}^2$. Ceci indique que le BITA devient un inhibiteur efficace avec le temps par la formation du film superficiel protecteur.

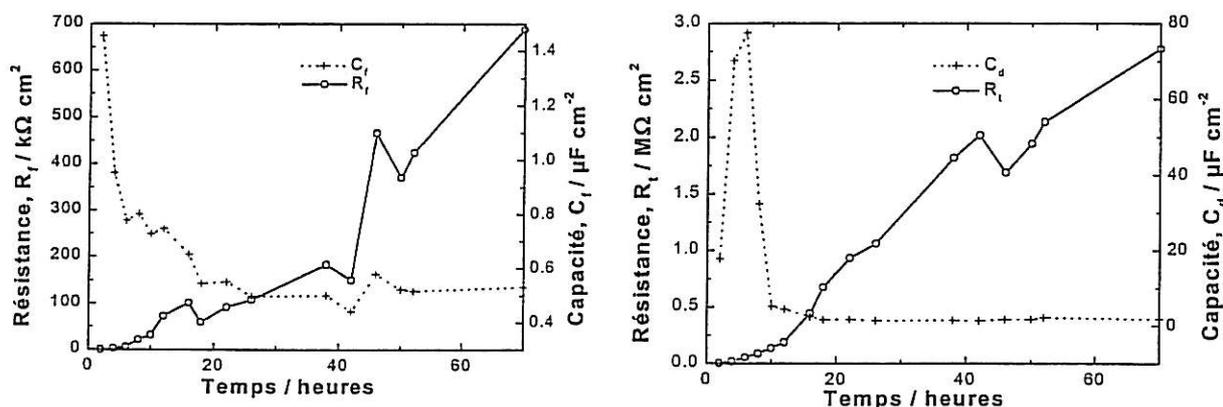


Figure V-15 : Evolution en fonction du temps des résistances et capacités. Cu en présence de $10^{-2}M$ BITA. $\Omega = 0tr\ min^{-1}$

La figure V-15 montre que C_f , à $10^{-2}M$ de BITA est de l'ordre de quelques $\mu F\ cm^{-2}$ initialement, elle diminue avec le temps pour se stabiliser autour d'une valeur de $0,5\mu F\ cm^{-2}$. Ce qui indique que l'épaisseur du film atteinte après une quarantaine d'heures d'immersion est la même pour les deux concentrations d'inhibiteur, la différence est observée seulement au début de l'immersion. Pour des concentrations d'inhibiteur élevées, la formation du film protecteur est quasi immédiate alors que pour des concentrations faibles, la formation du film de même nature ne peut se faire qu'après un certain temps. La résistance de film augmente en même temps que la diminution de la capacité du film. Ces données indiquent un épaissement du film. La résistance du film atteint des centaines de $k\Omega\ cm^2$ en présence de $10^{-2}M$ de BITA. Le film superficiel est donc plus protecteur, pour une épaisseur équivalente, dans cette solution comparé à celui formé en présence de $10^{-3}M$ de la même substance.

C_d augmente avec le temps jusqu'à 6h d'immersion. L'accumulation du produit de corrosion semble s'effectuer sous le film protecteur. Puis elle diminue brutalement pour se stabiliser autour de $1\mu F\ cm^{-2}$, valeur très petite par rapport à celle normalement attribuée à la double couche, ceci indique que le BITA forme un film barrière sur le cuivre. Simultanément, R_f augmente avec le temps pour atteindre environ $2,5\ M\Omega\ cm^2$.

La figure V-7 a montré un palier de potentiel pendant les premières 15 heures d'immersion ainsi que la diminution de la masse. Ce qui correspond bien à la dissolution du cuivre et la formation de complexe Cu(I)-BITA.

Sur la figure V-8, en effet la courbe m-t montre que la masse ne change plus avec le temps au-delà d'une quinzaine d'heures. Ceci indique une bonne protection contre la corrosion par

l'ajout du BITA à une concentration de 10^{-3} M. Rappelons également l'effet de l'ajout du BITA en milieu NaCl 0,5M ne contenant pas l'ammoniac, la formation d'un film protecteur se fait également après un certain temps. C'est apparemment la particularité du BITA.

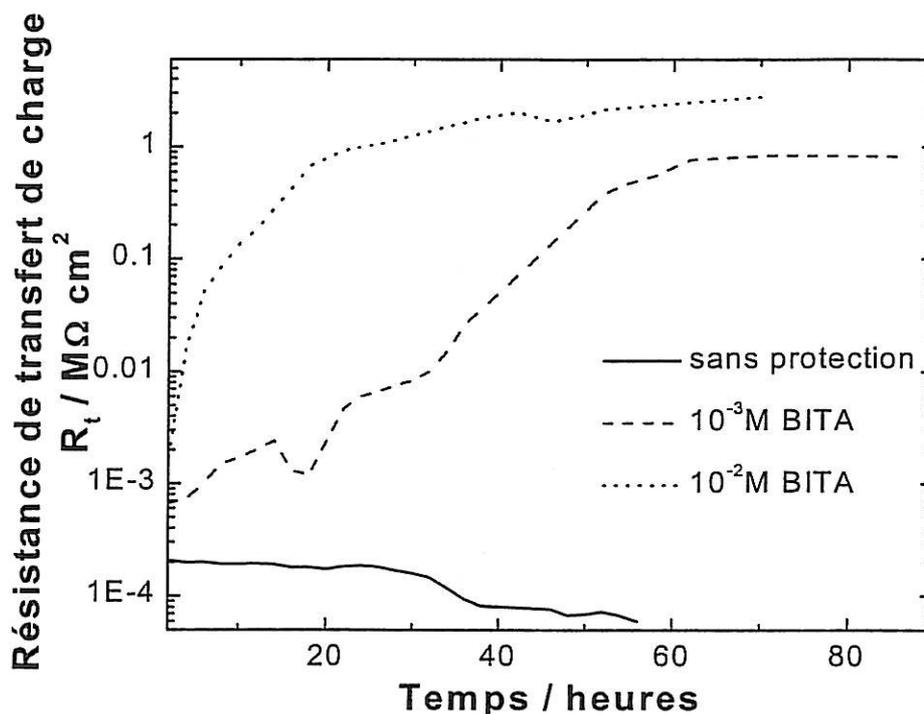


Figure V-16 : Evolution en fonction du temps de la résistance de transfert de charge. Cu dans NaCl 0,5M à pH 9,25 avec ou sans BITA.

La figure V-16 présente les résultats obtenus au potentiel de circuit ouvert dans ce milieu en absence et en présence du BITA pour une électrode de cuivre fixe. Cette figure montre qu'en absence de BITA, la vitesse de corrosion est très importante et tend à augmenter avec le temps. En présence du BITA, la vitesse de corrosion diminue considérablement. Elle est pratiquement nulle dès le début de l'immersion quand 10^{-2} M de BITA est ajouté dans la solution de NaCl en présence d'ammoniac, alors que la vitesse de corrosion devient négligeable après un jour d'immersion si la solution ne contient que 10^{-3} M de BITA.

Ces résultats confirment ceux obtenus avec la microbalance à cristal de quartz sur du cuivre électrodéposé.

V.2.2.2c Mesure en présence du 3-amino-1,2,4 triazole

Pour comparer l'effet inhibiteur du BITA avec celui du 3-amino-1,2,4 triazole (ATA) dans ce milieu ammoniacal, nous avons réalisé les mesures d'impédance électrochimique en présence de cette substance organique pour deux concentrations différentes, 10^{-3} M et 10^{-2} M.

La figure V-17 représente les diagrammes d'impédance, obtenus respectivement après 2h, 14h, 24h et 54h d'immersion, d'une électrode de cuivre fixe dans NaCl 0,5M à pH 9,25 en absence et en présence de l'ATA.

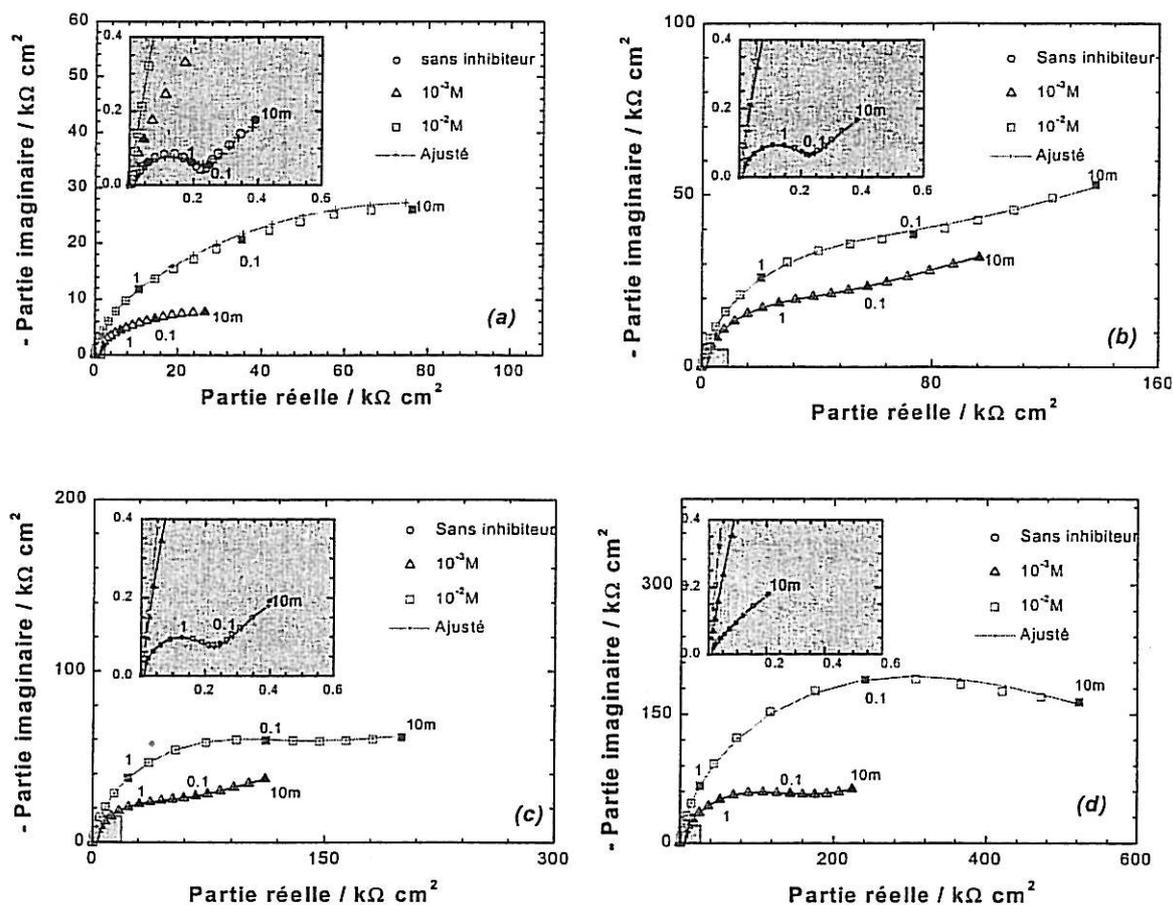


Figure V-17 : Corrosion du cuivre dans NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25 en absence et en présence de l'ATA. (a) 2h, (b) 14h, (c) 24h et (d) 54h d'immersion avant la mesure SIE

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface. Même si dans certains cas, la courbe ne montre qu'une boucle capacitive aplatie, deux boucles capacitives ont été nécessaires pour ajuster correctement ces spectres d'impédance obtenus pour les deux concentrations d'ATA.

La boucle en hautes fréquences est reliée à la capacité du film en parallèle avec la résistance de transfert de charge. La boucle en basses fréquences est reliée à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge.

En présence de l'ATA, l'impédance totale a tendance à augmenter avec le temps et avec la concentration.

Après deux heures d'immersion, l'impédance est plus grande en présence de l'ATA par rapport au BITA que ce soit à $10^{-2}M$ ou à $10^{-3}M$. A partir de 14 heures d'immersion, le pouvoir protecteur du BITA devient plus important que celui de l'ATA à $10^{-2}M$ mais à $10^{-3}M$, l'ATA reste toujours plus performant.

Les résultats de l'ajustement de paramètres sont représentés sur les figures V-18 et V-19 pour les concentrations 10^{-3} et $10^{-2}M$ respectivement. Ces courbes représentent l'évolution avec le temps des éléments, capacités et résistances, des deux boucles capacitives observées.

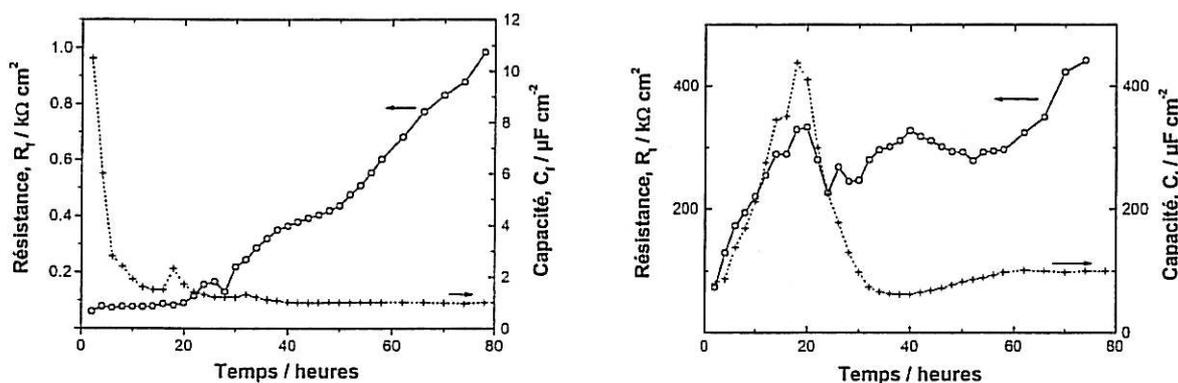


Figure V-18 : Evolution en fonction du temps des résistances et capacités. Cu en présence de $10^{-3}M$ ATA. $\Omega = 0tr\ min^{-1}$

Pour la concentration $10^{-3}M$, la capacité initiale du film, de l'ordre de $10\mu F\ cm^{-2}$, diminue avec le temps et se stabilise autour de $1\mu F\ cm^{-2}$. Etant donné la valeur obtenue avec $10^{-3}M$ de BITA, $0,4\ \mu F\ cm^{-2}$, le film formé avec l'ATA semble être moins épais. En parallèle, la résistance du film augmente avec le temps et reste autour de $1k\Omega\ cm^2$, valeur également inférieure à celle obtenue avec le BITA. Le film formé avec l'ATA a tendance à s'épaissir avec le temps mais reste perméable par rapport à celui formé en présence du BITA.

La capacité de la double couche, initialement de l'ordre de dizaines de $\mu F\ cm^{-2}$, augmente avec le temps pour atteindre une valeur maximale d'environ $400\ \mu F\ cm^{-2}$. Ceci est peut-être dû à une accumulation de produit de corrosion. Au-delà de 20h d'immersion, cette capacité diminue avec le temps et se stabilise autour de $100\mu F\ cm^{-2}$. Ce phénomène montre que le film superficiel devient protecteur au bout d'un certain temps d'immersion.

En parallèle, la résistance de transfert de charge augmente avec le temps et se stabilise autour de quelques centaines de $k\Omega\ cm^2$. Comparée à la valeur proche de $1M\Omega\ cm^2$ en présence de BITA, pour la même concentration, la résistance de transfert de charge est donc environ trois fois plus petite, mais ces résultats montrent que l'efficacité est largement suffisante pour être

employée à la protection d'une installation d'échangeurs thermiques en cuivre ou en alliages de cuivre.

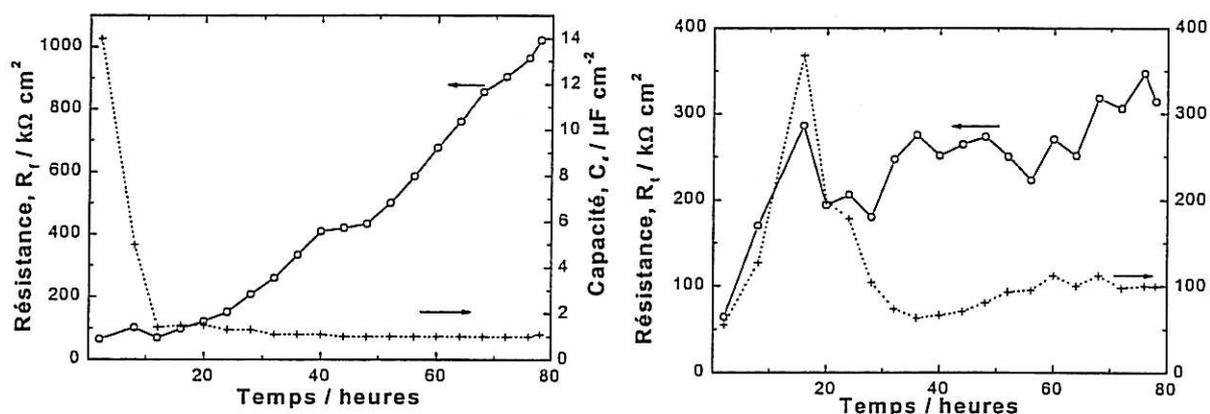


Figure V-19 : Evolution en fonction du temps des résistances et capacités. Cu en présence de $10^{-2}M$ ATA. $\Omega = 0tr\ min^{-1}$

Nous constatons que l'allure des courbes $R_f - C_f$ et $R_t - C_d$ en fonction du temps est similaire quelle que soit la concentration d'ATA.

Pour la concentration $10^{-2}M$, la capacité du film est initialement de l'ordre de $14\mu F\ cm^{-2}$ et elle diminue avec le temps pour se stabiliser autour de $1\mu F\ cm^{-2}$, valeur équivalente à celle atteinte pour la concentration $10^{-3}M$ d'ATA. Ce qui indique que l'épaisseur du film d'ATA après une vingtaine d'heures d'immersion est la même pour les deux concentrations d'inhibiteur.

La résistance du film augmente avec le temps indiquant un épaississement du film. Cette résistance atteint des centaines de $k\Omega\ cm^2$ en présence de $10^{-2}M$ d'ATA et reste de l'ordre de quelques $k\Omega\ cm^2$ pour $10^{-3}M$ d'ATA. Même si l'épaisseur atteinte pour les deux concentrations d'ATA est la même, le film formé avec $10^{-2}M$ d'ATA est plus protecteur.

La valeur des paramètres du couple $R_t - C_d$ et leurs variations sont similaires pour les deux concentration d'ATA.

V.3 DISCUSSIONS

La corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25 est étudiée en absence et en présence de composés organiques de la famille du triazole à différentes concentrations en tant qu'inhibiteurs. L'effet inhibiteur de ces composés a été évalué par différentes techniques électrochimiques : les courbes de polarisation, la microbalance à cristal de quartz et essentiellement par la spectroscopie d'impédance électrochimique. En absence d'inhibiteur, le courant de corrosion augmente avec le temps d'immersion et avec la vitesse de rotation de l'électrode. La spectroscopie d'impédance électrochimique et la microbalance à quartz nous ont permis de conclure que les inhibiteurs testés agissent par la formation, à la surface du cuivre, d'un film d'inhibiteur adhérent et très protecteur. En présence du BITA à 10^{-2} M, on observe deux boucles capacitives durant toute la période de la mesure. Une boucle en hautes fréquences reliée comme précédemment à la présence du film ($C_f - R_f$) et une boucle en basses fréquences associée à $C_d - R_t$.

Le BITA présente une très grande efficacité protectrice du cuivre dans NaCl 0,5M en présence d'ammoniac. L'effet inhibiteur de ce composé dépend de la concentration utilisée. Ainsi, pour une concentration élevée 10^{-2} M, l'effet protecteur est observé dès le début d'immersion par la formation quasi immédiate d'un film protecteur. Tandis que pour une concentration 10^{-3} M en inhibiteur, l'effet protecteur ne se manifeste qu'après une journée d'immersion. Pendant cette période initiale, les diagrammes d'impédance révèlent une boucle inductive en basses fréquences. Ce phénomène est associé à la formation du complexe Cu(I)-BITA.

L'ATA présente également un bon pouvoir protecteur du cuivre dans ces conditions. En comparaison avec le BITA à une concentration égale, l'ATA est légèrement moins efficace mais son taux d'inhibition reste important. Nous avons aussi constaté que pour les deux concentrations en ATA, la formation d'un film d'inhibiteur à la surface du cuivre est quasi-immédiate.

V.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Charlot, les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions ; Masson, 1983.
- [2] C. F. Base, R. E. Mesmer. The hydrolysis of cations. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1986, 267.
- [3] K. Sieradzki, R. C. Newman. Stress corrosion cracking. J. Phys. Chem. Solids, **48** (1987) 1101.
- [4] E. Matsson. Stress corrosion in brass considered against the background of potentiel / pH diagramms. Electrochim. acta. **3** (1961) 279.
- [5] M. Touzet. Caractérisation de l'endommagement en corrosion sous contrainte par la technique des impédances électrochimiques. Etude de la multifissuration par une méthode statique. Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1993.
- [6] F. P. Ford. Slip dissolution model corrosion sous contrainte. Phénoménologie et mécanismes, D. Desjardin et R. Oltra, éditions de physique, Bombannes (France), septembre 1990.
- [7] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli and M. M. Musiani, J. Appl. Electrochem. **18** (1988) 374.
- [8] M. Keddam, A. Srhiri, H. Takenouti, B. Trachli, Actes du 13ème Forum sur Impédance Electrochimique, Paris (2000) 81.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif essentiel du présent travail était l'étude de la corrosion du cuivre et de sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères. L'étude a été menée à l'aide de différentes méthodes expérimentales et notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microbalance à cristal de quartz.

Au potentiel de corrosion, le cuivre dans une solution aérée de NaCl 0,5M se dissout majoritairement en cuivre monovalent. La spectroscopie Raman montre qu'un oxyde de cuivre Cu_2O se forme à la surface du cuivre après son immersion dans NaCl 0,5M. Ce film se développe à partir d'un oxyde de cuivre natif qui s'est formé à l'air. L'épaisseur de la couche d'oxyde cuivreux augmente avec le temps et une couche d'oxyde cuivrique commence à se développer au-dessus de cette dernière à partir de trois heures d'immersion. Ces résultats sont confirmés par les courbes de polarisation cathodique qui mettent en évidence la formation d'un oxyde de cuivre natif attribué dans la littérature à une forme d'oxyde de type Cu_xO ou Cu_2^*O moins stable. L'oxyde cuivreux Cu_2O et d'autres formes d'oxydes de cuivre(II) comme le CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ont été également mis en évidence.

Sous l'effet d'une polarisation anodique, le cuivre se dissout en cuivre mono et bivalent avec la formation d'une couche passive à la surface du métal au potentiel 0V qui peut être attribuée à une couche de CuCl .

Ces différents types d'oxydes susceptibles de se former à la surface du cuivre au potentiel de corrosion lui confèrent une certaine résistance à la corrosion. Cependant, ils ne peuvent être qualifiés de films totalement passifs puisque la corrosion continue à se dérouler à travers les pores et le cuivre se dissout dans ce milieu sous forme de complexe CuCl_2^- . Pour pallier ce problème de dégradation du cuivre dans NaCl 0,5M et dans le but de trouver une méthode de protection efficace et moins polluante, nous avons comparé l'effet protecteur de quelques inhibiteurs organiques avec celui des films polymères préparés à partir de ces mêmes inhibiteurs par voie électrochimique.

L'utilisation des trois molécules organiques: ATA, BITA et MBIH révèle une bonne efficacité inhibitrice. Ces inhibiteurs sont préférentiellement anodiques et agissent par la formation d'un film présentant une propriété barrière et de haut pouvoir protecteur.

En présence de l'ATA et du MBIH, la formation du film d'inhibiteur est quasi-immédiate. Alors qu'en présence du BITA, la dissolution du métal au début est une étape nécessaire pour activer l'adsorption de cette molécule et ainsi former une couche protectrice. Ce comportement du BITA nous a conduit à conclure que la fonction amine est responsable de

l'adsorption immédiate de l'ATA. Ces composés ralentissent considérablement la dissolution du cuivre dans NaCl 0,5M sans modifier son mécanisme de dissolution anodique.

D'autre part, nous avons montré que l'ATA et le MBIH peuvent s'oxyder anodiquement sur la surface du cuivre pour former un film polymère protecteur. Ce film peut être formé soit par voltammétrie cyclique soit à potentiel constant. Le film obtenu avec le MBIH est plus épais que celui formé avec l'ATA. Ceci est dû à une forte adsorption du MBIH dès immersion de l'électrode dans le milieu d'électropolymérisation. Aussi, on note que l'effet protecteur du poly-MBIH est plus grand que celui du poly-ATA.

L'effet protecteur du MBIH utilisé soit sous forme de polymère soit ajouté en solution en tant qu'inhibiteur est au même ordre de grandeur. L'ATA est plus efficace lorsqu'il est ajouté en solution. Cependant, l'effet protecteur de ces deux films polymères atteint 99% et reste efficace même après un mois d'immersion continue dans NaCl 0,5M. Puisque dans ce dernier cas, la molécule organique, ATA ou MBIH, n'est utilisée que pendant la formation du film polymère, la méthode proposée permet d'éviter l'emploi du produit nocif dans le milieu agressif, ce qui permet d'éviter toute pollution du milieu naturel. L'efficacité protectrice des deux polymères est prometteuse et peut être utilisée pour protéger le cuivre aussi bien en plein bain que contre la corrosion atmosphérique.

Le cuivre exposé à une solution de NaCl 0,5M tamponnée par l'ammoniac à pH 9,25 montre un comportement différent du cas précédent. La présence de l'ammoniac inhibe complètement la formation de couche d'oxydes et la surface de l'électrode est totalement exposée au milieu agressif. Ceci conduit à l'augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps. Sous l'effet d'une polarisation anodique, le cuivre se dissout dans ce milieu en cuivre mono et bivalent selon le potentiel. L'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans ce milieu a été menée essentiellement par les mesures de l'impédance électrochimique. L'utilisation de l'ATA et du BITA diminue considérablement la vitesse de corrosion du cuivre dans ce milieu. L'effet inhibiteur de l'ATA est légèrement moins important que celui du BITA mais son taux d'inhibition reste important.

Ces deux inhibiteurs assurent un effet protecteur certain dans NaCl 0,5M en présence d'ammoniac et peuvent être appliqués dans le cas du cuivre utilisé pour les échangeurs thermiques.

On a montré durant ce travail que les différentes substances organiques possèdent des caractéristiques très importantes de protection contre la corrosion du cuivre. Nous rappelons que ces substances ont été, soit ajoutées directement dans le milieu agressif, soit déposées préalablement par polarisation des substrats de cuivre.

Les résultats de cette étude sont très encourageants et nous pouvons envisager leurs perspectives. Nous proposons en effet d'élaborer des films d'inhibiteurs sur des substrats de cuivre par simple immersion, sans polarisation. L'échantillon sera ensuite transféré dans le milieu agressif exempt de l'inhibiteur. Ce mode de protection peut être plus économique comparé à l'ajout d'inhibiteur en solution d'une part et à l'élaboration d'un film électropolymérisé, d'autre part. En effet, dans le premier cas la solution nécessite une consommation importante d'inhibiteur et dans le second cas une consommation en énergie non négligeable.

Nous signalons que durant ce travail de thèse, nous avons essayé ce mode de protection dans le cas de l'ATA. Les résultats ont été prometteurs mais ils ne sont pas parfaitement achevés et par conséquent, nous ne les avons pas présentés ici.

On propose également la mise au point de nouveaux dérivés ayant une structure similaires à l'ATA et au BITA.

Parmi les applications envisagées pour les modes de protection proposés dans ce travail, nous avons cité le cas des tubes de condenseurs thermiques. Dans une telle application, on peut rencontrer la présence de polluants autres que les chlorures et l'ammoniac, comme les sulfures et les sulfates par exemple. Une étude de l'effet de ces polluants constitue un point intéressant pour cette étude. Aussi, le facteur température n'est pas négligeable dans de telle situation, on envisage d'examiner son effet notamment à des températures proches du fonctionnement de la partie humide.

L'application de ces modes de protection peut s'étendre à des alliages de cuivre : Cu-Zn, Cu-Ni et au nickel.

Résumé

Le cuivre et ses alliages sont fréquemment utilisés pour des applications électroniques et pour les échangeurs thermiques. Ils sont soumis à des conditions corrosives de plus en plus sévères, par exemple le milieu marin ou le milieu urbain avec des niveaux de pollution élevés. L'emploi d'inhibiteurs de corrosion est largement répandu pour la protection contre la corrosion du cuivre. Cependant, beaucoup d'inhibiteurs actuellement employés sont toxiques ou bien nocifs vis-à-vis de l'environnement. C'est pourquoi l'on cherche à les remplacer par des inhibiteurs non-toxiques ou moins nocifs à l'environnement.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le pouvoir inhibiteur de certains dérivés azoliques et d'étudier le mécanisme de la corrosion du cuivre et leur mode d'action protectrice en milieu neutre chloruré. Ces composés sont testés à la fois en tant qu'inhibiteurs ajoutés directement dans le milieu corrosif ou comme films polymères déposés préalablement par voie électrochimique sur le substrat métallique.

L'utilisation du 3-amino-1,2,4-triazole (ATA), du bitriazole (BITA) et du 2-mercapto-benzimidazole (MBIH) révèle une bonne efficacité d'inhibition de corrosion. Ces inhibiteurs agissent par la formation d'un film superficiel, constitué de complexe Cu(I) - inhibiteur, possédant un caractère très protecteur.

Les polymères obtenus par électropolymérisation des inhibiteurs testés s'avèrent aussi efficaces en inhibition de la corrosion du cuivre dans ce même milieu. Ces polymères présentent un caractère moins polluants pour l'environnement.

Dans certains systèmes industriels, le cuivre se trouve en contact avec l'eau de mer polluée par l'ammoniac. Nous avons alors examiné l'effet inhibiteur de l'ATA et du BITA en milieu NaCl 0,5M tamponné par l'ammoniac à pH 9,25. Les composés testés assurent un effet inhibiteur remarquable.

Abstract

Copper and its alloys are frequently used in electronic devices and heat exchangers. They are submitted to more and more severe corrosive conditions, for instance, the marine environment or the urban atmosphere with high levels of pollution. The use of corrosion inhibitors is largely applied but majority of substances used at the present time are toxic or noxious to the environment. This is why their replacement by no or less noxious compounds is required.

The aim of the present work is to evaluate the inhibiting performance of certain azole derivatives and to establish the mechanisms of copper corrosion and that of protective action of these inhibitors in neutral chloride medium. These compounds were tested as inhibitor by adding simply to the test solution or forming formerly an electrodeposited polymer film upon the metal surface using these compounds as monomer.

3-amino 1,2,4 triazole (ATA), bitriazole (BITA) and 2-mercaptobenzimidazole (MBIH) were found to be an efficient corrosion inhibitor. These inhibitors form a thick surface film of Cu(I) - inhibitor complex that protects efficiently the substrate metal.

The polymers obtained electrochemically showed also a high inhibiting performance. Since no organic substance was added to the corrosive medium, this method is considered more friendly to the environment.

In certain industrial systems, the copper will be directly in contact with the sea-water containing ammoniac. Since the formation of ammoniac complex accelerates dramatically the corrosion rate of copper, this situation is considered particularly dangerous. We examined therefore the inhibiting effect of ATA and BITA in 0.5M NaCl solution buffered to pH9.25 by addition of ammoniac. The substances showed marked effect and can be used, for instance, in electrical power plants located at the sea-side.