

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA – Béjaïa

Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Magister

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté Par

Kahina AOUDIA

Intitulé :

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE NU ET RECOUVERT
D'UN FILM D'OXYDE PREFORME EN MILIEU SULFATE CHLORURE :
INFLUENCE D'UN COMPOSE REDUCTEUR DE FROTTEMENT
HYDRODYNAMIQUE

Soutenance prévue le 29 Juin 2009 à 14h30, devant le jury composé de :

Mr C. DESLOUIS, Directeur de Recherche au CNRS, Paris	Président
Mr M. KERKAR, Professeur, U. A. Mira, Béjaïa	Examineur
Mr B. MESSAOUDI, Maître de Conférences, U. A. Mira, Béjaïa	Examineur
Mr B. SAIDANI, Professeur, U. A. Mira, Béjaïa	Examineur
M ^{lle} L. CHAAL, Maître de Conférences, U. A. Mira, Béjaïa	Rapporteur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés, LTMGP, Equipe Electrochimie et Corrosion, de l'Université A-Mira, Béjaïa.

Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement **Mlle Lila Chaal**, Maître de Conférences à l'université de Béjaïa, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité et son aide. Elle a dirigé activement ce travail et a su me guider et me communiquer une partie de son savoir et de sa passion pour la recherche.

A Monsieur **Claude Deslouis**, Directeur de Recherche au CNRS, j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance mais aussi pour l'intérêt manifesté à mon travail à chacune de ses visites à Béjaïa et ses conseils avisés.

Je remercie très vivement Messieurs **Moussa Karkar et Bouzid Messaoudi**, Professeur et Maître de Conférences à l'Université de Béjaïa, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **Boualem Saidani**, Professeur à l'Université de Béjaïa, pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche, ses encouragements et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrai exprimer ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire pour leur disponibilité et les nombreux services rendus : **Pr. L. Makhloufi, Dr. R. Aitout,, Dr. H. Makhloufi , Dr. L. Oukil, M^{lle} Tighidet, M^{lle} Cherchour,...**

Je remercie également tous les techniciens du département de Génie des procédés, **Messieurs M. Mamasse, H. Benidiri et M. BRAHMI ainsi que Mesdames F. Bradai et A. Benamor, sans oublier Monsieur BABA AHMED du Hall de Technologie pour l'aide qu'ils m'ont apporté ainsi que pour leur gentillesse et leur disponibilité.**

Que Monsieur A. ATI, Professeur à l'Université de Béjaïa, trouve ici l'expression de mes remerciements pour m'avoir consacré du temps et m'avoir permis de réaliser les tests de microdureté.

Je tiens à remercier tous mes amis d'ici ou d'ailleurs, **Mohammed, Zineb, Fatsah, Aida** et particulièrement **Naima**, collègue le premier jour, amie le jour suivant, et ma soeur à présent ; pour notre complicité amicale si immédiatement naturelle mais tellement précieuse à mes yeux.

Nombreuses aussi sont les personnes que je voudrais remercier tant pour leur aide que pour leur amitié. Je pense à **Fatima, Meriama, Meriam, Nora, Souad, Rachida,...**
Que les oubliés me pardonnent !

*Je pense aussi à toute ma famille : mes sœurs **Hassiba et Zakia**, mes frères **Boussad, Takfa, Mouhand** et sa Fiancé **Sonia**, ma grand mère, mes tantes et leurs familles, mon oncle et sa famille, ma mère que j'adore et mon père qui a toujours suscité en moi le désir d'aller plus loin, dans les études, sans que jamais que cela ne soit une obligation.*

Enfin,

*Je pense très fort à celui qui a partagé mon quotidien, qui m'a toujours soutenu, qui m'a encouragé et qui m'a fait découvrir tellement de choses : merci pour tout ça **Hanafi**.
Je pense aussi à sa famille qui m'a si gentiment accueillie.*

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique et position du problème	4
 <i>Chapitre II : Rappels théoriques sur le phénomène de corrosion du cuivre et de son inhibition</i>	
II. 1 Généralités sur la corrosion du cuivre	15
II.1.1 Introduction.....	15
II.1.2 Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion	16
II.1.2.1 Corrosion généralisée.....	16
II.1.2.2 Corrosion localisée.....	16
II.1.2.2.1 Corrosion par piques	16
II.1.2.3 Corrosion par érosion	17
II.1.2.4 Corrosion par Cavitation.....	17
II.2 Données bibliographiques sur le comportement du cuivre en milieux aqueux.....	18
II.2.1 Cinétique de corrosion en présence d'un film d'oxyde	20
II.2.2 Complexité et diversité des films d'oxyde de cuivre	21
II.2.2.1 Oxydation du cuivre en Cu_2O	21
II.2.2.2 Oxydation de Cu_2O en CuO	23
II. 3 Inhibition de la corrosion du cuivre.....	23
II.3.1 Principe de l'inhibition	23
II.3.2 Domaine d'application.....	24
II.3.2 Nature des molécules de l'inhibiteur	25
II.3.2.1 Les inhibiteurs minéraux	25
II.3.2.2 Les inhibiteurs organiques	25
II.3.2.2.1 Additifs Tensioactifs.....	26
II.3.3 Mécanismes d'action électrochimique	30
II.3.4 Méthodes électrochimiques d'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs.....	31
 Chapitre III : Techniques et conditions expérimentales	
III.1 Cellule électrochimique.....	32
III.1.1 Electrolytes	32
III.1.2 Electrodes	33
III.1.2.1 Electrode de travail (EDT)	33
III.1.2.2 Contre Electrode (CE)	35
III.1.2.3 Electrode de référence (ER)	35
III.2 Techniques expérimentales	35
III.2.1 Techniques quasi-stationnaires.....	36
III.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO).....	36

III.2.1.2 Courbes de polarisation	36
III.2.1.3 Détermination de la vitesse de corrosion.....	38
III.2.2 Techniques transitoires	39
III.2.2.1 Méthode impulsionnelle	40
III.2.2.2 Méthode à balayage en potentiels.....	40
III.2.2.2.1 Voltampérométrie	40
III.2.2.3 Méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique ...	41
III.3 Méthodes d'analyses de surface	49
III.3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	49
III.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)	50
III.3.3 Microdureté	50

Chapitre IV : Comportement électrochimique du cuivre en absence et en présence d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique

IV.1 Mise au point introductive sur l'écoulement au voisinage d'une EDT	52
IV.1.1 Le transport de masse	52
IV.1.2 Dépendance entre les contraintes d'écoulement et le rayon du disque dans le cas de l'EDT.....	54
IV.2 Résultats obtenus sur le comportement du cuivre dans le milieu sulfate chloruré en absence du tensioactif.....	56
IV.2.1 Courbe chronopotentiométrique.....	56
IV.2.2 Courbes de polarisation I(E)	58
IV.2.2.1 Comportement cathodique du cuivre	58
IV.2.2.1.1 Influence du temps d'immersion.....	58
IV.2.2.1.2 Influence de la vitesse de rotation.....	61
IV.2.2.1.3 Influence de la concentration en chlorure	64
IV.2.2.2 Comportement anodique du cuivre	65
IV.2.2.2.1 Influence de la vitesse de rotation	65
IV.2.2.2.2 Influence de la concentration en chlorure	66
IV.2.3 Détermination de la vitesse de corrosion du cuivre à diverses vitesses de rotation et dans différents milieux	68
IV.2.4 Etude de la corrosion du cuivre par mesure d'impédance électrochimique.....	70
IV.2.4.1 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédances	71
IV.2.4.2 Introduction et définition du CPE	75
IV.2.4.2.1 Origines d'un comportement CPE : distributions 2-D et 3-D	75
IV.2.4.2.2 Détermination de la capacité équivalente.....	76
IV.2.4.3 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédances.	79
IV.2.4.4 Influence de la concentration en chlorure	82
IV.3 Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en présence du tensioactif	85
IV.3.1 Etude du transport de matière dans la solution de tensioactif par réduction de l'oxygène dissous	86
IV.3.2 Allures des courbes courant-tension (I-E).....	87
IV.3.3 Mesures d'impédance électrochimique	90
IV.3.4 Conclusion.....	91

Chapitre V : Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé par polarisation anodique en absence et en présence d'un tensioactif cationique

V.1 Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu Na_2SO_4 0.1 M en présence de 1mM en NaCl	92
V.1.1 Caractérisation des films d'oxydes préformés.....	93
V.1.1.1 Par visualisation au MEB et analyse EDX	94
V.1.1.2 Par des tests de microdureté sous différentes charges	95
V.1.1.3 Par diffraction des rayons X	97
V.1.1.4 Par réduction électrochimique	99
V.1.2 Suivi de l'évolution des couches d'oxydes préformées en absence du tensioactif.....	102
V.1.2.1 Résultats des mesures du potentiel à circuit ouvert	103
V.1.2.2 Résultats des mesures de l'impédance électrochimique	104
V.1.2.3 Visualisation des images par caméra CCD.....	106
V.1.3 Suivi de l'évolution des couches d'oxydes préformées dans le milieu contenant le tensioactif.....	107
V.1.3.1 Mesures d'impédance électrochimique	107
V.1.3.2 Visualisation des images par caméra CCD	108
V.2 Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu sulfate chloruré et en présence du tensioactif.....	109
V.2.1 Allures des courbes courant-tension (I-E)	109
V.3 Conclusion	111
Conclusion générale	112
Références bibliographiques	114

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pourcent du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte:

- les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion,
- les pertes indirectes : réparations, pertes de production,
- les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements, d'inhibiteurs et de protection cathodique,
- les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement [1].

Dans les industries chimiques, pétrolières, nucléaires ou minières, de nombreuses installations sont en cuivre. Une résistance élevée à la corrosion des matériaux cuivreux est due d'une part au potentiel d'oxydoréduction élevé et d'autre part à la formation d'un film uniforme et adhérent à leur surface, qui joue le rôle d'une couche barrière et protège le substrat de son environnement. Malgré cette propriété autoprotectrice, ces matériaux peuvent subir une dégradation significative dans différentes conditions. Par exemple, lorsqu'ils sont soumis à un environnement contenant certaines espèces spécifiques comme les chlorures, les sulfates ou les nitrates [2,3].

Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Compte tenu des risques de rupture de différentes structures exposées aux divers types d'endommagements,

préjudiciables aux conditions de sécurité, à la protection de l'environnement, ou au coût de fonctionnement des installations, on comprend l'intérêt de développer des moyens capables de contrôler, de caractériser et de localiser sur site, ces phénomènes d'endommagements liés à ce type de corrosion.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des axes de recherche menés par notre équipe sur le processus de corrosion du cuivre et de son inhibition. Une étude récente [3] menée dans les conditions d'écoulement fort que l'on peut atteindre grâce à l'utilisation du dispositif de la cage tournante conçu et élaboré au laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimique (L.I.S.E), UPR15 du CNRS-Paris.

L'originalité et la complexité de l'étude entreprise qui a nécessité une approche toute particulière pour la mise en évidence du phénomène d'érosion-corrosion du cuivre dans les conditions du laboratoire, nous a incité à mener une étude fondamentale similaire sur le montage de l'électrode à disque tournant. L'utilisation de ce dispositif offre la possibilité d'étudier le comportement de l'électrode dans des conditions hydrodynamiques bien définies.

Nous souhaitons grâce à cette étude apporter des éléments de réponses complémentaires et de bases pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu à l'interface métal/solution et aussi une meilleure exploitation des résultats déjà obtenus dans l'étude précédente.

Le but recherché dans le cadre de ce travail est également de montrer le rôle d'un composé tensioactif cationique connu pour être réducteur de frottement hydrodynamique (C.R.F.H, pour abrégé) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre sous conditions d'écoulement laminaire. Résoudre les problèmes de corrosion localisée par ajout dans le milieu de tels aditifs chimiques est souvent préconisé et se justifie par les nombreux avantages qui ne sont plus à démontrer [4-6].

La structure de ce mémoire est présentée en cinq chapitres comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse des travaux antérieurs réalisés sur le phénomène de corrosion du cuivre dans un milieu neutre ou proche de la neutralité.

Le chapitre II présente des rappels bibliographiques de certaines notions relatives à la problématique du sujet traité, à savoir la corrosion du cuivre et son inhibition par des composés organiques.

Le troisième chapitre regroupe les différentes méthodes d'études, d'analyses et de caractérisations utilisées, ainsi que les conditions et les dispositifs expérimentaux employés dans ce travail.

Les résultats expérimentaux et leur discussion sont présentés dans les chapitres IV et V sur le comportement électrochimique du cuivre exempt et recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu sulfate chloruré respectivement et ce, en absence et en présence du C.R.F.H.

L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

Chapitre I

**Synthèse bibliographique et position du
problème**

Chapitre I

Synthèse bibliographique et position du problème

Le cuivre et ses alliages sont considérés depuis longtemps comme étant des matériaux stratégiques, et ce compte tenu de leurs propriétés physico chimiques et mécaniques, notamment leur bonne conductivité électrique et leur résistance à la corrosion. Ils sont utilisés dans des applications domestiques et industrielles diverses et variées.

La bonne tenue du cuivre vis-à-vis de la corrosion s'explique par la formation d'un film superficiel très fin, uniforme et adhérent qui assure la protection du métal en service. L'attaque généralisée ou localisée sur la surface du cuivre apparait dans les conditions d'instabilité chimique ou mécanique du film protecteur, d'où l'intérêt de comprendre le comportement de ce film.

Suivant les conditions pratiques, le cuivre peut s'oxyder en milieux aqueux pour donner des ions Cu^+ et/ou Cu^{2+} . En effet, dans des solutions contenant des ions OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , ... et à des pH spécifiques, les espèces Cu^+ et Cu^{2+} peuvent réagir avec ces ions pour donner des produits insolubles tels que Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, susceptible de former des barrières protectrice. Par contre, la présence d'ions NH_4^+ , CN^- , ... peut conduire à la formation de complexes de cuivre très solubles ce qui favorisera dans ce cas la corrosion rapide du cuivre et de ses alliages.

Dans ce qui suit, nous présentons une synthèse bibliographique des travaux de la littérature réalisés sur le phénomène de corrosion du cuivre en milieu neutre. Cette synthèse nous permettra de situer notre travail, de motiver le choix du milieu et du matériau et enfin de justifier la démarche adoptée dans cette étude.

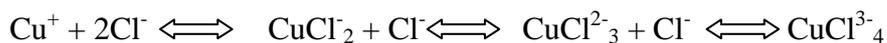
Nous nous limitons à la synthèse des travaux importants effectués sur la corrosion du cuivre en milieu neutre ou proche de la neutralité en mettant l'accent sur l'influence de quelques ions agressif tels que les chlorures et les sulfates. Les travaux nombreux en relation avec les milieux basiques ne seront pas abordés dans ce mémoire qui est entièrement dédié aux milieux neutres.

D'un point de vue pratique la corrosion du cuivre, après une interaction de longue durée avec un milieu neutre et une fois que le métal soit recouvert de produits de corrosion, est d'un grand intérêt. Les films formés à la surface peuvent influencer le développement du phénomène de corrosion de plusieurs façons. Ils peuvent par exemple bloquer partiellement la surface du métal ou bien influencer le transfert de masse de l'oxygène, des espèces oxydées du cuivre ou des deux.

Parmi les premiers travaux sur la corrosion du cuivre, on citera ceux de Bengough et coll., en 1924, en eau de mer [7]. Ils ont montré que les barrières " protectrices " formées à la surface du cuivre sont constituées en grande partie, mais pas entièrement, de produits de corrosion. Ils rapportent que dans les solutions neutres de chlorure, le produit principal et initial de la corrosion du cuivre est le chlorure cuivreux CuCl qui se forme suivant la réaction :



Il a été proposé que le CuCl, légèrement soluble dans une solution de chlorure de sodium dilué, réagit pour produire l'oxyde cuivreux (cuprite), qui est le constituant principal des barrières épaisses. Dans l'eau de mer, l'oxyde cuivreux se transforme généralement, en fonction du temps, en hydroxyde cuprique (Cu(OH)₂), en atacamite (Cu₂(OH)₃Cl) ou bien en malachite (CuCO₃.Cu(OH)₂). Plus tard, Lee et Noble ont constaté que les complexes de chlorure de cuivre CuCl₂²⁻ et le CuCl₃³⁻ sont produits séquentiellement à partir de CuCl₂ (réaction ci dessous) quand la concentration en ions chlorure devient supérieure à 1 mol/dm⁻³.



La dissolution anodique du cuivre en milieu chlorure a été abordée en 1953 par Lal et Thirsk, qui étaient les premiers à démontrer que la vitesse de dissolution anodique de cuivre dans une solution neutre de chlorure au voisinage du potentiel de corrosion était sous contrôle mixte de transferts de charge et de masse [7]. En 1973, Bacarella et Griess, confirme également que la dissolution anodique du cuivre est sous contrôle mixte et met l'accent sur le rôle de l'espèce soluble CuCl₂ dans la diffusion à travers la couche d'Helmhotz en solution [8].

Milosev et coll. [9] en 1992 ont développé une étude sur le comportement électrochimique du cuivre dans une solution de bicarbonate légèrement alcaline (pH=8.3) contenant des ions sulfates. Ils ont montré que la concentration en HCO₃⁻, le potentiel de l'électrode et le temps de passivation sont des paramètres qui favorisent la croissance et la stabilité de la couche

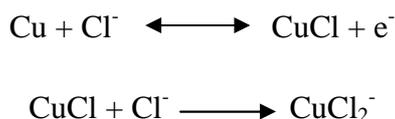
issue des produits de précipitation du Cu(II), sur la couche fondamentale de Cu₂O. Selon ces mêmes auteurs, cette deuxième couche de Cu(II) est essentielle pour la passivation du cuivre. Pour une concentration en HCO₃⁻ de 0.05 M, le film extérieur est protégé contre les fissurations, mais la présence des ions de chlorure en solution les stimule en fragilisant localement le film.

Selon Milosev et Mankowski [10,11], la morphologie et le mécanisme de corrosion du cuivre par piqûre en milieux aqueux contenant les chlorures et les sulfate dépendent, du rapport des concentrations [HCO₃⁻]/[SO₄²⁻] et de la teneur en ions chlorures. Ces deux paramètres contrôlent en effet la vitesse des attaques localisées. On relève qu'une concentration élevée en ions chlorure favorise systématiquement la corrosion par piqûre.

Les travaux de la littérature [11] montrent par ailleurs que le film passif, composé de ses deux couches interne en Cu₂O et externe en CuO, est particulièrement sensible à l'adsorption des ions sulfate sur l'oxyde cuprique qui provoque sa dégradation par la formation du sulfate cuprique soluble ; les produits de corrosion identifiés à la surface sont à base de brochantite CuSO₄ · 3 Cu(OH)₂. Les mêmes travaux précisent que le taux de nucléation des piqures varie linéairement avec la concentration en sulfate. Dans le même ordre d'idée, **Qafsaoui** [12] montre que la vitesse de nucléation des piqures pour des échantillons de cuivre varie linéairement avec logarithme de la concentration en sulfate, avec une valeur n près de 4 ($i_0 = k[SO_4^{2-}]^n$) dans la gamme de concentration suivante 4.10⁻² à 10⁻¹M pour un potentiel appliqué de 150 mV/ECS.

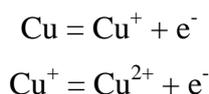
Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en milieu contenant des chlorures [12,13] indique que les ions sulfate sont plus agressifs que les ions chlorure mais que leur mode d'action est toutefois différent. Les travaux de la littérature [13-14] montrent qu'en polarisation anodiques inférieures à 0V/ECS, les ions SO₄²⁻ favorisent la formation d'un film sur le cuivre dans la région passive, mais également sa dissolution dans la région de transpassivation ; la rupture de la passivité semble être déclenchée par le processus de nucléation et de croissance de piqures à travers le film de passivation. Les auteurs de ces travaux ont mis en évidence une quantité de produits de corrosion solubles plus importante en présence des ions SO₄²⁻ et que la formation du film superficiel en présence des ions SO₄²⁻ s'effectue suivant une réaction réversible ou alors par un mécanisme sous contrôle d'une étape chimique, selon l'échelle de temps, le pH du milieu et la concentration en ions SO₄²⁻.

A forte concentration du milieu en chlorure (1 M), la dissolution anodique du cuivre selon Bacarella et Griess rapporté dans [15] est toujours contrôlée par une cinétique mixte de transfert de charge et de diffusion du CuCl_2^- , mais avec la présence de complexes cuivreux tels que CuCl_3^{2-} et CuCl_4^{3-} en plus de ceux formés en présence de petites quantités en chlorures tels que CuCl et CuCl_2^- . On précise que les deux pics anodiques, enregistrés sur les voltammogrammes lorsque la concentration $[\text{Cl}^-]$ est inférieure à 1 M, sont propres à la formation de CuCl_2^- qui s'effectue en deux étapes selon le mécanisme suivant :

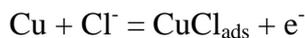


Selon le diagramme de Pourbaix relatif au cuivre dans les solutions de chlorure, la formation de Cu_2O est possible en milieux neutres [16]. Cependant, Deslouis et coll. [15, 16] ont montré que cet oxyde se forme par hydrolyse de CuCl après un long temps d'immersion. Des charges de réduction des couches de Cu_2O formées dans une solution de chlorure de sodium à 0.5 M après différents temps d'immersion sont rapportées dans la littérature [17, 18]. Deslouis et coll. ont constaté qu'après un temps d'immersion de 3 heures, la charge consommée pour la réduction de Cu_2O était seulement 8.5 mC/cm². Cette charge est encore inférieure en présence d'une agitation, qui contribue à l'augmentation du transfert de masse de CuCl_2 vers la solution. On signale que la concentration des produits primaires de corrosion près de la surface de l'électrode est réduite et que l'hydrolyse locale étendue à Cu_2O est freinée [17]. Aux temps d'immersion courts, un pic de réduction de Cu_2O est observé près de - 900mV/ECS et se décale progressivement vers des potentiels plus négatifs avec le temps d'immersion [19]. OTMAC'IC'et coll. [16] montrent que la quantité de Cu_2O formée au potentiel libre de corrosion est faible.

D'autres auteurs [20] ont montré que dans des solutions aqueuses et neutres, où l'oxygène est présent, la réaction globale de la dissolution anodique du cuivre et comme suit :



Quand des agents complexant, tels que le Cl^- , sont présents dans le milieu corrosif, des complexes d'ions de cuivre, tels que CuCl_2 , doit être considéré. Dans la gamme de pH proche de la neutralité pour des milieux contenant de l'oxygène, les réactions anodiques (aux faibles temps d'immersion) se développent comme suit :



Les effets de transfert de masse sont avérés [20] très significatifs durant la dissolution anodique du cuivre dans des milieux de chlorure, avec les complexes de chlorure cuivreux comme espèce principale du produit de corrosion.

Laz et coll. [21] ont entrepris l'étude du comportement électrochimique du cuivre dans une solution tampon contenant des phosphates à différentes valeurs de pH (6, 8 et 11,5) pour identifier les différents types de couches anodiques qui se forment dans ces conditions. Leurs résultats indiquent que la formation d'espèces solubles diminue considérablement avec l'augmentant du pH de la solution et que la composition de la couche anodique dépend de la concentration en phosphate et du pH. Ainsi aux pH 6 et 8, le phosphate de cuivre est le composant principal de la couche passive. D'autre part, à un pH=11,5 la composition de la couche passive change en faveur des espèces d'oxyde et d'hydroxyde de cuivre, et ce malgré le fait de la présence des ions phosphate dans la solution. Ce phénomène est expliqué par la réaction de l'électro-dissolution du cuivre qui se fait à travers la couche passive et conduit à la formation d'espèces solubles de Cu^{2+} mais qui se précipitent sur le film passif ; cette réaction contribue à l'épaississement de la partie externe de la couche passive.

Ferreira et Simões [22] ont étudié en 1995 la résistance à la corrosion du cuivre par piqure dans une solution aqueuse contenant des ions chlorure. Un film d'oxyde a été préalablement formé par polarisation anodique à $0,1\text{mA}/\text{cm}^2$ dans un milieu contenant $0,075\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,15\text{M HBO}_3$ en présence de $0,1\text{M}$ en NaCl à un $\text{pH}=9$. L'analyse de ce film a montré qu'il est composé de Cu_2O et de CuO . En s'intéressant à l'influence des ions chlorure sur l'effet protecteur du film formé, ces auteurs ont remarqué que la rupture du film passif dépend fortement de la concentration en chlorure utilisé. En effet, pour des concentrations inférieures ou égales à $0,05\text{M}$ les ions chlorure ne semblent pas avoir d'effet sur le film passif, alors qu'à $0,1\text{M}$ et au-delà du potentiel de rupture, ils peuvent endommager le film et déclencher la corrosion par piqure à la surface du cuivre.

Millet et coll. [19] dans l'une de leurs publication ont étudié la croissance de couches d'oxydes formé sur le cuivre au potentiel de corrosion, après immersion dans une solution aqueuse aéré proche de la neutralité, ils se sont concentrés sur l'influence des ions cuivreux et des chlorures sur les caractéristiques du film d'oxyde, formé dans différents milieu à savoir, dans une solution modérément agressive d'acétate de sodium en présence et en absence d'ions

Cu^{2+} et dans une solutions très agressive de chlorure de sodium. Les résultats obtenues montrent que la couche d'oxyde formé dans une solution d'acétate de sodium 0,1 M (pH=8,7) croit avec le temps d'immersion et est composé uniquement de Cu_2O . Quand la solution précédente est saturée en ions Cu^{2+} , d'autres produits de corrosion se forment sur l'électrode. Par analyse XPS, ils ont montré que c'était aussi du Cu_2O , obtenu par précipitation des ions Cu^{2+} présent en solution sur l'électrode. Quand le milieu devient plus agressif, c'est-à-dire dans une solution NaCl 0,5M, les potentiels de réduction des piques indiquent que la nature de la couche d'oxyde dépend du temps de sa croissance. En effet, pour des temps court, le film est composé de Cu_2O alors qu'à des temps d'immersion de plus en plus long d'autres oxydes se forment sur le Cu_2O , tels que $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$ et CuO . Ces mêmes auteurs on étudié aussi le comportement du cuivre en milieu chloruré [23] et ont montré que la couche de Cu_2O est en fait une couche complexe qui est constituée d'une couche interne de type n, formée à partir de l'interface métal-oxyde, et d'une couche externe semi-conductrice de type p, à caractère poreux formé par précipitation de CuCl_2 dans la solution.

Feng et coll. [24] ont cherché à connaître la composition des produits de corrosion formés sur le cuivre ainsi que l'influence de certain paramètres (temps d'immersion, vitesse d'agitation et le pH) sur la bonne tenue de ce film dans le milieu synthétisée de composition : 65ppm (Cl^-), 40ppm (SO_4^{2-}), 30ppm (HCO_3^-), 50ppm (Ca^{2+}), 20ppm (Mg^{2+}) à pH=7,6. Les résultats obtenus sont les suivants : l'augmentation du temps d'immersion a peu d'effet sur le phénomène de réduction cathodique, alors que le courant anodique est nettement réduit. Ils ont attribué ce phénomène au fait que l'épaississement du film d'oxyde avec le temps d'immersion augmente la résistance à la diffusion des ions cuivreux dans le film. Donc le processus de diffusion n'est pas dû à la diffusion de l' O_2 dans le film. En variant la vitesse d'agitation de 0 à 1000 tr/mn, ils ont montré que l'hydrodynamique n'a pas d'influence sur le domaine cathodique, tandis que le courant anodique augmente avec la vitesse d'agitation. Ce phénomène est attribué à la réduction de l'épaisseur du film sous agitation. L'analyse XPS a permis de connaître la composition de la couche d'oxyde formée sur le cuivre. Il s'agit essentiellement du Cu_2O avec de petites quantités de CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou CuCO_3 . Cependant, l'analyse n'a montré aucune trace de chlorure, ce qui leurs a permis de conclure que l'effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution anodique n'est pas dû à la formation du CuCl_2 soluble, mais à l'effet d'érosion qui a lieu sous l'effet de l'agitation. Les résultats obtenus, en variant le pH, leurs à permis de dire que la structure du film d'oxyde formé à un pH= 7,6 est plus compact et protective comparativement à celle obtenues aux pH compris entre 5 et 10.

Ammeloot et coll. [25] ont montré le rôle primordial joué par les films d'oxyde superficiels dans le processus de corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M. Différentes méthodes expérimentales sont utilisées pour définir la réactivité d'une part, et l'épaisseur d'autre part de ces films au cours de leurs formation. Ils rapportent qu'un oxyde natif se forme à la surface du cuivre par réaction entre le dioxygène atmosphérique ou le dioxygène dissous dans la solution et le métal. Cet oxyde peut être soit du Cu_xO ($x > 4$) ou Cu^*O . Ils ont démontré que le Cu_2O est l'unique produit qui se développe ensuite à la surface du cuivre durant les premières 25 heures. Au-delà, le composé CuO (ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$) se forme, auquel s'ajoute la paratacamite après 72 heures d'immersion et le film s'épaissit. Un caractère protecteur de ce dernier est affirmé par ces auteurs qui attribue ce phénomène d'une part à l'apparition d'une semi-conductivité de type p-n, et d'autre part au recouvrement total de l'électrode par l'oxyde Cu_2O , qui stabilise la vitesse de corrosion à des valeurs très faibles. Ils concluent que cette limitation de vitesse est plus liée à la limitation par le transport de charge à travers l'oxyde qu'à celle du transport d'espèces.

Qafssaoui et coll. [26, 27] ont fait une caractérisation quantitative des films protecteurs développés sur le cuivre et leurs tenue face à la corrosion par piqûres. Ces films passifs ont été développés à la surface du cuivre par polarisation anodique, en présence et l'absence d'ions agressifs (sulfate et chlorure), dans une solution tampon de borate ($0,01\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,01\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) à $\text{pH} = 9$. La caractérisation par XPS de ces films a montré une structure duplex : au cours de la polarisation, le cuivre se recouvre d'une couche de Cu_2O , qui s'oxyde pour former une couche composée de CuO . Ils postulent qu'en présence des ions sulfate, la densité de courant cathodique et la valeur du potentiel de germination des piqûres sont plus élevées que celles obtenus en milieu chlorures, en présence de sulfate ils ont noté l'absence de palier de passivité alors qu'en milieu chlorure ce palier est très large. Ils concluent l'agressivité vis-à-vis du cuivre dans ce milieu est plus prononcée avec les ions sulfate qu'avec ceux des chlorures.

Tran et coll. [28] se sont intéressés à la croissance de couches d'oxydes formées sur le cuivre à l'air libre. La méthode de réduction coulométrique a été utilisée pour les mesures qualitatives dans une solution désaérée de $0,1\text{M CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 8,9$). Trois courbes de réduction ont été enregistrées, l'une pour le cuivre fraîchement poli et les deux autres après exposition du cuivre à l'air libre, respectivement durant 2 heures et 24 heures. Les potentiels de réduction obtenus sont respectivement $-0,6$, $-0,8$ et -1 V/ECS. Les auteurs attribuent ces potentiels à la réduction de Cu_2O sous différentes formes $(\text{Cu}_2\text{O})_p$ qui donne lieu à des

comportements électrochimiques différents. Certains auteurs pensent que la composition de l'oxyde de cuivre est Cu_xO et d'autres l'expriment par Cu^*O , $(\text{Cu}_2\text{O})_i$ appelé oxyde de cuivre intermédiaire qui sont obtenus par transformation du $(\text{Cu}_2\text{O})_p$ et que le Cu_2O croît avec le temps au détriment du $(\text{Cu}_2\text{O})_i$. La différence des potentiels de réduction n'a pas été clairement définie et l'analyse XPS n'a pas détecté de différence dans la composition de l'oxyde; le Cu_2O est la seule phase identifiée. Ces auteurs concluent qu'après 24h d'exposition, les trois formes de cuprite sont simultanément présentes à la surface de l'électrode de cuivre.

Chaal et coll. [29] se sont consacrés à mettre en évidence le phénomène d'érosion-corrosion susceptible de se produire sur des surfaces métalliques en cuivre revêtues de couches d'oxydes préformées en milieu Na_2SO_4 0,1M, en présence d'une faible quantité de NaCl (1mM) à pH=8, dans les conditions d'écoulement fort ou moyen de la cage tournante. En faisant la caractérisation des films d'oxydes préformés, les auteurs ont montré que cet oxyde est essentiellement du Cu_2O . L'examen des diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre revêtue d'un film d'oxyde et immergée dans le milieu agressif pour différents temps d'immersion à 1200tr/mn, montrent une évolution continue des couches d'oxyde formées au cours du temps. Ces auteurs se sont aussi intéressés à l'effet de l'hydrodynamique sur la tenue de ces films et ils ont conclu qu'en régime laminaire, les couches d'oxydes sont restées intactes alors qu'en écoulement turbulent, elles ont subi des dégradations voire même l'arrachage quasi-total de la couche superficielle.

Starosvetsky et coll. [30] ont réalisé une étude sur le mécanisme d'activation du cuivre et ses étapes initiales de dissolution en solution neutre de chlorure ainsi que le rôle de la formation de la couche de sel pendant ce processus. L'effet de la concentration en ions chlorure et du potentiel appliqué sur la période d'incubation de l'activation du cuivre a été aussi abordé. Les résultats obtenus indiquent qu'au début de la passivation du cuivre et pour toutes les concentrations en NaCl, la dissolution commence quand le potentiel dépasse une certaine valeur critique et se produit à une période d'incubation bien définie. Cette période est associée à la formation d'une couche bidimensionnelle de sel, vraisemblablement du CuCl , sur la surface du métal vu que le CuCl peut également être réduit à ces potentiels. Dans la région de potentiel, dans laquelle CuCl n'est pas réduit ou son taux de réduction est beaucoup plus lent que le taux de dissolution du cuivre, la période d'incubation diminue brusquement. Trois régions de potentiel d'activation du cuivre peuvent être distinguées dans toutes les solutions contenant du NaCl. Dans la première, l'activation du cuivre ne se produit pas et la passivation est maintenue pendant longtemps. Dans la seconde, l'activation est lente (de l'ordre d'une

centaine de secondes), et dans la troisième région, l'activation de cuivre se produit presque immédiatement avec le potentiel appliqué. Chacune des trois régions est décalée vers des valeurs de potentiel plus positives avec la diminution de la concentration en NaCl.

Vazquez-Arenas et coll. [31] ont étudié l'éventuelle existence de complexes binaires et tertiaires pour le Cu(I) et Cu(II) dans un milieu contenant NH_4Cl , cela au moyen de caractérisation électrochimique du couple redox Cu(I)/Cu(II). De même, des techniques spectroscopiques (UV, XPS) ont été employées pour caractériser les espèces solubles et insolubles prédominantes dans des conditions de concentrations élevées en chlorure et en ammoniacque. L'approche expérimentale a été basée sur des prévisions thermodynamiques. Ainsi, ils ont montré l'importance de considérer l'effet combiné de la concentration en ammoniacque et en chlorure sur la stabilité des différents complexes de cuivre. De cette façon et pour les conditions expérimentales étudiées, ils ont constaté que la seule limitation de solubilité du Cu(I) est la formation de Cu_2O aux pH basique. Cependant, cette limitation est réduite notamment si le complexe ternaire de cuivre $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ est formé alors que, Cu(II) présente des limitations de solubilité par la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ dans des conditions acides, et en raison de la formation de CuO au pH très basique. Ils ont également montré que pour des pH proche de la neutralité la limitation de solubilité est réduite par formation de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$.

K. Rahmouni et coll. [32, 33] se sont intéressés au phénomène de corrosion du cuivre en milieu neutre en absence et en présence de sulfure (Na_2S). En immergeant le cuivre dans une solution contenant NaCl 3% uniquement, ils ont noté la présence de deux oxydes Cu_2O et CuO à la surface du cuivre. En ajoutant 1ppm de sulfure à la solution précédente, ils ont constaté la présence d'un autre oxyde Cu_2S en plus des deux précédents. D'après eux, cet oxyde à des surtensions faibles, entrave le processus de diffusion de l'oxygène dissous alors qu'en absence des sulfures, c'est la couche de CuCl qui freinerait cette diffusion. Ce travail conclut que les sulfures ne modifient pas profondément le mécanisme de dissolution du cuivre, mais sa cinétique est fortement accélérée.

Zhao et coll., [34] ont développé une étude sur le comportement du CCL (copper clad laminate) dont la composition chimique est Cu-0.10Fe-0.03P vis-à-vis de la corrosion dans une solution de NaCl. Ils ont par ailleurs dressé une comparaison avec les résultats obtenus sur le cuivre pur par des techniques électrochimiques et ont abouti aux résultats suivants :

Le CCL dans la solution de NaCl, montre un comportement différent et une résistance à la corrosion inférieure comparée au cuivre pur dans les mêmes conditions. A faible potentiel de polarisation, le CCL se dissout par la formation de CuCl_2 , qui peut être une étape déterminante dans le processus anodique. Quand le potentiel de polarisation croît, le transport du Cl^- dans le film devient l'étape limitante et si le potentiel augmente le film de CuCl se transforme en un film combiné de chlorure de cuivre et d'oxyde de cuivre ($\text{CuCl}+\text{Cu}_2\text{O}$), avec une certaine épaisseur. La boucle inductive qui est apparue dans la mesure d'impédances peut être attribuée à la modulation de CuCl , due à la compétition entre la dissolution et à la croissance du film passif sur l'électrode de CCL.

Le Gal La Salle-Molin et coll. [35] décrivent la corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,1 M comme la suite de plusieurs phénomènes se répétant de manière cyclique mais avec une période croissante au cours du temps. Ils montrent qu'au contact immédiat du métal, on a la formation d'une couche d'oxyde cuivreux Cu_2O et une autre couche supérieure d'oxyde cuivrique peu adhérente. L'accroissement du poids de celle-ci fini par dépasser les forces d'adhésion de celle du cuivre (I) et la couche d'oxyde de cuivre (II) se désagrège partiellement et génère des particules solides en suspension dans la solution. Ainsi, la vitesse de corrosion croît brusquement et la couche d'oxyde cuivrique se remet à croître de nouveau mais avec cycle périodique qui augmente avec le temps.

La majorité des travaux étudiés dans la littérature concernant la corrosion du cuivre en milieu neutre est réalisée en milieu NaCl, et très peu en milieu Na_2SO_4 et encore moins dans un milieu qui contient les deux ions chlorure et sulfate. Cette carence d'informations est sans doute due à la complexité du système électrochimique. Mais depuis quelques années, on enregistre un regain d'intérêt à ces milieux et à l'étude de la stabilité des ces couches notamment en présence d'écoulement fort. Ce travail s'inscrit dans ce contexte et vise essentiellement deux objectifs :

- ✓ la caractérisation des oxydes formés en milieu Na_2SO_4 (0,1M) en présence de 1m M en NaCl à un pH = 8.
- ✓ la mise en évidence des conditions de stabilisation de ces couches face au phénomène d'érosion-corrosion

Le choix des produits, des concentrations et du pH du milieu utilisé dans ce travail n'étaient pas arbitraires mais ont fait l'objet d'une étude d'optimisation préalable, réalisée récemment au laboratoire [3]. Pour mener à bien cette étude et atteindre les objectifs fixés, nous avons fait appel à des techniques d'investigations et d'analyse complémentaires et appropriées, en

s'appuyant d'une part sur les données disponibles de la littérature et d'autre part sur l'expérience de l'équipe dirigée par C. DESLOUIS du laboratoire LISE du CNRS, Paris.

Chapitre II

Rappels théoriques sur le phénomène de corrosion du cuivre et de son inhibition

Chapitre II

Rappels théoriques sur le phénomène de corrosion du cuivre et de son inhibition

II. 1 Généralités sur la corrosion du cuivre

II.1.1 Introduction

Le cuivre peut se présenter sous forme de métal, sous deux états d'oxydation : le cuivre (I) et le cuivre (II). Il existe également une forme instable du cuivre (III). Les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates.

Le cuivre est connu, extrait et utilisé par les humains depuis plus de 5 000 ans. C'est probablement le deuxième élément le plus important, après le fer, en ce qui concerne son utilité pour les humains. Les tuyaux de cuivre sont très répandus en plomberie, particulièrement pour les systèmes d'alimentation en eau domestique. Le cuivre et ces alliages sont utilisés pour la production de fils électriques et dans la fabrication d'alliages comme le laiton et le bronze [36]. Compte tenu de sa bonne résistance à la corrosion, sa bonne aptitude à la déformation, ses conductivités thermique et électrique élevées et ces propriétés mécaniques satisfaisantes [35, 37-39], les utilisations du cuivre sont très variées. En effet, la découverte des propriétés de courant électrique a donné au cuivre sa vocation principale, celle de conducteur électrique. Par ailleurs, le cuivre est utilisé dans les industries chimiques et les usines de dessalement de l'eau de mer sous formes de tuyauteries de transport d'eau, d'échangeurs de et de condenseurs. La bonne tenue à la corrosion du cuivre est liée à la formation à sa surface d'un film passif, adhérent et protecteur [26].

Quand le cuivre se corrode, il est le plus souvent affecté par la corrosion généralisée et la corrosion par piqûres. La corrosion généralisée se produit souvent sur le cuivre exposé à l'ammoniaque, à l'oxygène, ou aux solutions contenant du soufre. Une autre source de corrosion affectant le cuivre est la présence de certains sels dissous en solutions, tels que les chlorures, les sulfates et les bicarbonates [39, 40].

II.1.2 Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion

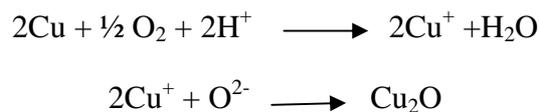
La majorité des métaux et des alliages placés au contact d'une phase liquide ou gazeuse dans des environnements variés peuvent présenter une susceptibilité plus ou moins élevés à la corrosion, et qui peuvent prendre suivant les cas un caractère uniforme ou localisé. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées.

Les différents types de corrosion qui peuvent avoir lieu sur le cuivre sont les suivantes :

II.1.2.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée est une attaque relativement uniforme sur toute la surface du métal. Les sites anodiques et cathodiques sont submicroniques et physiquement inséparables.

En présence d'oxygène dissous la corrosion uniforme du cuivre se manifeste par la formation d'un film d'oxyde cuivreux Cu_2O . Le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est en effet plus positif que celui du couple Cu/Cu^+ , il en résulte une oxydation du cuivre selon les réactions



Dans certain cas, la formation de Cu_2O ralentit voire même élimine le phénomène de corrosion. Par oxydation, le Cu_2O donne lieu à une couche d'oxyde cuivrique CuO poreuse et peu adhérente. Il en résulte souvent la formation d'un film duplex constitué d'une couche inférieur de Cu_2O et d'une couche supérieure de CuO .

La corrosion généralisée du cuivre est un phénomène relativement lent. Toutefois, la cinétique de ce phénomène dépend de plusieurs facteurs tels que le degré d'oxydation, le pH, la température du milieu, le débit d'écoulement de la solution et la présence d'ions agressifs [26].

II.1.2.2 Corrosion localisée

Plusieurs formes de corrosion localisée peuvent se développer, telles que :

II.1.2.2.1 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres intervient suite à une hétérogénéité du milieu, du métal ou bien des conditions physico-chimiques de l'interface. Elle est inhérente aux propriétés des films passifs et des couches barrières et résulte de leur dégradation. Elle se manifeste en effet sur des sites

discrets de la surface ou il ya rupture de la passivité. D'un point de vue électrochimique, l'apparition des piqures nécessite des conditions bien précises :

- ✓ Le milieu doit contenir des espèces agressives spécifiques en quantité suffisante ;
- ✓ Le potentiel du métal doit être supérieur à une valeur critique désignée par le terme de potentiel d'amorçage [26].

II.1.2.4 Corrosion par érosion

La corrosion par érosion est un phénomène qui s'observe aux points où se crée une turbulence. Cette turbulence empêche la formation du film protecteur qui recouvre normalement la paroi interne du tube et provoque l'érosion de la surface du métal à ce point. Une vitesse d'écoulement trop élevée, des changements brusques du sens de l'écoulement, des bavures ou des dépôts de soudure sont autant de facteurs pouvant expliquer la turbulence. Toute trace de corrosion par érosion se reconnaît généralement par l'aspect de la surface endommagée. D'habitude, celle-ci présente de profondes dépressions ouvertes en forme de fer à cheval en aval (voir Figure II.1). Le point où le métal est le plus corrodé se situe généralement juste en aval d'un joint ou d'un obstacle. Un amincissement de la paroi de conduites peut également être constaté.

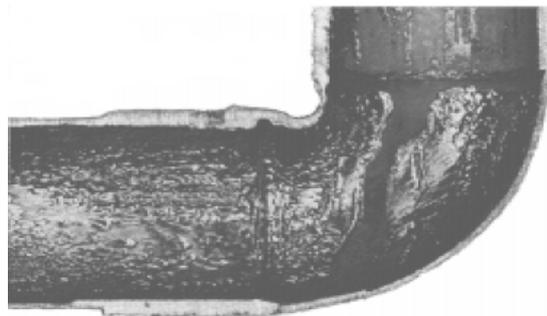


Figure II. 1: Corrosion par érosion à un coude de 90° causée par un changement

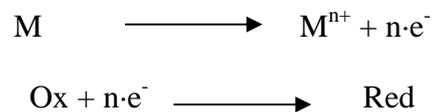
II.1.2.4 Corrosion par Cavitation

La cavitation est un phénomène pouvant s'observer dans les réseaux où la vitesse d'écoulement est élevée et où l'on observe des changements brusques de sens de l'écoulement ou des obstacles à l'écoulement, comme des bavures. Dans un raccord, la force centrifuge engendrée autour d'un coude à rayon réduit dans lequel la vitesse d'écoulement est élevée provoque une hausse de la pression dans la partie extérieure du coude, ce qui fait baisser la

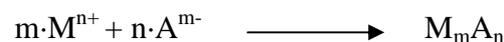
pression au niveau du col. Dans la zone de basse pression située à l'intérieur d'un coude, la pression peut être inférieure à la pression atmosphérique et provoquer la formation de bulles d'air. En passant par une zone où le niveau de pression est normal, ces bulles se brisent et l'impact de leur rupture cause l'érosion de minuscules particules métalliques circulant près de la paroi interne du tube. Après un certain temps, la canalisation ou le raccord se perforé [41, 42].

II.2 Données bibliographiques sur le comportement du cuivre en milieux aqueux

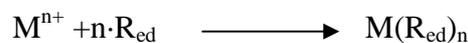
Dans un milieu agressif, la corrosion d'un métal M peut se manifester de deux manières différentes. Le métal se dissout sous forme cationique et la surface de métal reste nue, ou bien le métal sera recouvert de produits de corrosion résultants des réactions électrochimiques à la surface du contact entre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



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



ou bien avec le produit de réduction issu de la réaction :



Deux cas de figures sont envisageables, soit le composé est non soluble, compact et adhère à la surface. Il forme ainsi une couche protectrice, soit la couche formée est poreuse et peu adhérente, et l'effet protecteur du film superficiel est faible. Dans la réaction de formation de l'oxyde, le réducteur est une espèce oxygénée telle que O^{2-} ou OH^{-} [25].

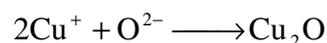
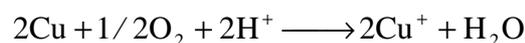
La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de corrosion uniforme).

Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à $25^{\circ}C$ peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du cuivre, le diagramme potentiel-pH du système cuivre- H_2O à $25^{\circ}C$ fait apparaître trois domaines (Figure II. 2) :

- ✓ un domaine de corrosion : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu^{2+} , tandis qu'en solution alcalines le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO_2 , ou cuprite Cu_2O suivant la réaction.
- ✓ un domaine de passivité : dans le milieu neutre, un film uniforme adhérent se forme à la surface du métal par l'action de produits de corrosion comme couche barrière contre le milieu agressif ;
- ✓ un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal. [32, 43].

Le domaine d'existence des différents composés peut être déterminé, d'un point de vue thermodynamique, grâce à l'utilisation des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides. Rappelons toutefois qu'ils ne peuvent fournir aucune donnée sur la cinétique des phénomènes observés.

Si l'on compare les potentiels d'oxydoréduction des couple H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec le couple Cu/Cu^+ , on constate que le potentiel du couple Cu/Cu^+ est plus positif que celui du couple H^+/H_2 dans un large domaine de pH où finalement le cuivre est stable, alors qu'en présence d'oxygène, le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus positif que celui du couple Cu/Cu^+ impliquant ainsi qu'il peu y avoir une réaction d'oxydation du cuivre suivant la réaction :



Dans certains cas, la formation de Cu_2O ralentit voire même élimine le phénomène de corrosion. Par oxydation, le Cu_2O donne lieu à une couche d'oxyde cuivrique CuO poreuse et peu adhérente. Il en résulte souvent la formation d'un film duplex constitué d'une couche inférieure de Cu_2O et d'une couche supérieure de CuO [21, 44, 45].

La présence de gaz carbonique libre abaisse le pH de la solution ; il s'ensuit une légère dissolution du métal et la formation d'hydroxycarbonates de cuivre très peu solubles et protecteurs.

La corrosion du cuivre est un phénomène relativement lent. La cinétique de ce phénomène dépend de plusieurs facteurs tels que le degré d'oxygénation, le pH, la température du milieu, la vitesse d'écoulement du fluide et la présence d'ions agressifs.

En présence des chlorures, le diagramme E-pH du système Cu/H₂O obtenu par Bianchi [46] est représenté sur la figure II.3.

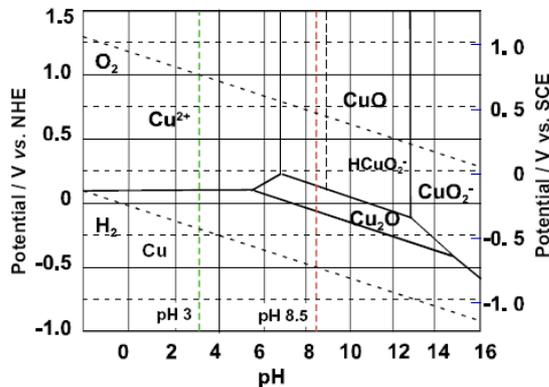


Figure II.2: Diagramme de Pourbaix [47] du système cuivre-eau, à 25°C.

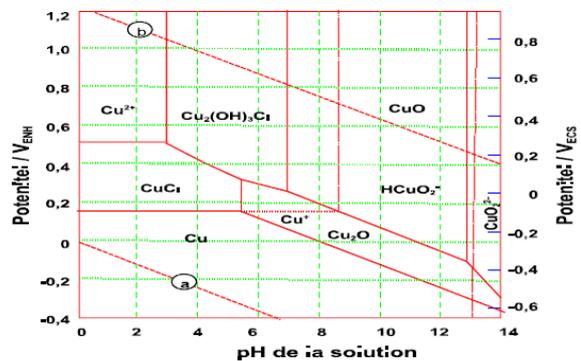


Figure II.3: Diagramme de Bianchi [46] du système cuivre-eau-chlorures, à 25°C

II.2.1 Cinétique de corrosion en présence d'un film d'oxyde

Lorsqu'un film d'oxyde existe à la surface du métal, celui-ci présente en général différents types de défauts. Si ces défauts sont des pores ou des fissures de taille macroscopique (taille comprise entre le micromètre et quelques dizaines de nanomètres), l'électrolyte peut entrer en contact direct avec la surface métallique en s'infiltrant à travers les pores. L'oxyde n'intervient alors pas directement dans les processus de transfert.

Le mécanisme de corrosion est alors soit sous contrôle de transfert de charge, soit sous contrôle de transfert de masse des espèces oxydantes ou des produits de corrosion dans l'électrolyte, de manière comparable à ce qui se passe à la surface d'un métal en l'absence de film d'oxyde. Le système électrochimique est alors de type métal/électrolyte.

En l'absence de défauts physiques macroscopiques importants, ce sont en général les transferts au sein de l'oxyde qui contrôlent la cinétique de dissolution du métal. L'étape limitante du processus peut être soit le transfert de masse à travers l'oxyde ou à travers l'électrolyte, soit le transfert de charge au sein de l'oxyde ou aux interfaces métal/oxyde ou oxyde/électrolyte. Ces mécanismes mettent en jeu les propriétés intrinsèques de l'oxyde et en particulier l'ensemble des défauts ponctuels dont la taille varie entre quelques angströms et quelques nanomètres.

Le système électrochimique est alors de type métal/oxyde/électrolyte [25, 26].

II.2.2 Complexité et diversité des films d'oxyde de cuivre

Les oxydes de cuivre sont des semi-conducteurs et ont été étudiés pour diverses applications.

L'épaisseur et la composition des films d'oxydes dépendent du milieu d'étude et du temps d'immersion. L'obtention de ces couches se fait selon trois voies :

- Par immersion
- Par polarisation anodique
- Par voie thermique

Il est généralement admis que le film qui se forme initialement à la surface du cuivre est constitué d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O . Celui-ci se développe jusqu'à une certaine épaisseur dépendant de différents facteurs (oxygénation de la solution, pH). Cependant aux temps d'immersion longs, d'autres oxydes ou hydroxydes de cuivre apparaissent comme CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O_3 . Ce dernier oxyde de cuivre (III), qui n'est pas stable, a fait l'objet de nombreuses recherches [17].

II.2.2.1 Oxydation du cuivre en Cu_2O

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est le plus étudié en raison de son coefficient d'absorption optique élevé dans la gamme du visible et de ses propriétés électriques raisonnablement bonnes [48].

Plusieurs étapes peuvent être discernées pour une température donnée pour cette oxydation. La première étape est celle de la nucléation qui peut être divisée, comme présenté sur la figure II.4, en quatre périodes. La période d'incubation correspond à la dissolution de l'oxygène gazeux dans les interstices du réseau cristallin externe du cuivre (Figure II.4a). Au cours de la seconde période, des germes d'oxyde apparaissent sur la surface du métal, isolés les uns des autres, au niveau des imperfections du métal, aux dislocations notamment (Figure II.4b). Les différents germes d'oxydes s'étendent ensuite latéralement (Figure II.4c), jusqu'à se rejoindre et former un film d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur (Figure II.4d).

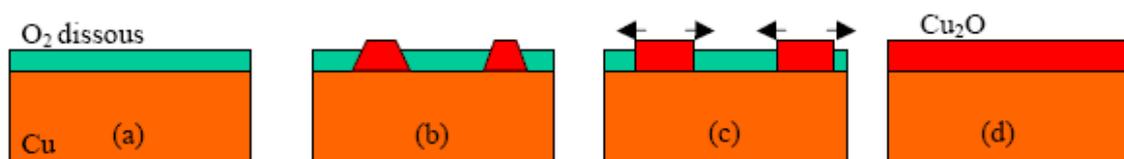


Figure II.4 : Périodes de nucléation de l'oxydation du cuivre (I)

Les étapes réactionnelles se déroulant au voisinage de la couche d'oxyde formée peuvent rendre compte des lois cinétiques correspondantes. Suite à la fixation de l'oxygène gazeux sur la couche de Cu_2O , la réduction de l'oxyde par les ions Cu^+ crée des lacunes électroniques à la surface de l'oxyde (équation I.1). Autour des ions O_2^- supplémentaires se produit une modification du champ électrique qui crée une migration vers les lacunes des ions Cu^+ et donc un courant de diffusion, vers l'extérieur, des ions Cu^+ . De proche en proche, par ce courant de diffusion des ions Cu^+ , les lacunes sont repoussées vers l'interface oxyde-métal et sont comblées par des atomes de cuivre (équation I.2). Ces atomes deviennent des ions Cu^+ ce qui conduit à une diminution du volume de cuivre et une augmentation de la couche d'oxyde Cu_2O par les ions O_2^- et Cu^+ (équation I.3).

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-} + 2[]_{\text{Cu}^+}$ <hr style="width: 50%; margin: 5px auto;"/> $2\text{Cu}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2e^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Cu}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-} + 2[]_{\text{Cu}^+}$	Equation I.1
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Cu}^+ + 2\text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-} + 2\text{Cu} + 2[]_{\text{Cu}}$	Equation I.2
<p>Or $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cu} \rightarrow 4\text{Cu}^+$</p> <p>Donc $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{O}^{2-} + 2[]_{\text{Cu}}$</p> <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 20px; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: center;"> $\underbrace{\hspace{4em}}$ Augmentation du volume de Cu_2O </div> <div style="text-align: center;"> $\underbrace{\hspace{4em}}$ Diminution du volume de cuivre </div> </div>	Equation I.3

Tableau II.1 : Bilan de l'oxydation du cuivre en Cu_2O .

Cependant, la migration n'étant pas totale, il reste des lacunes ce qui explique la non stœchiométrie de l'oxyde Cu_2O . L'étape la plus lente de l'oxydation est la diffusion des ions Cu^+ à travers la couche d'oxyde. C'est donc elle qui conditionne la vitesse de l'oxydation.

L'oxyde cuprique (Cu_2O) est un semi-conducteur de type P dont la bande se situe à approximativement 2.0 eV et de structure cubique. Sa couleur est rouge, voire brune et sa densité est de 6000 kg/m^3 [49].

II.2.2.2 Oxydation de Cu_2O en CuO

Lorsque l'oxydation du cuivre a lieu sous une pression d'oxygène supérieure à la pression de l'équilibre, les deux oxydes sont susceptibles de se former. Une couche de Cu_2O se forme alors entre le cuivre métallique et le CuO (figure II.5).

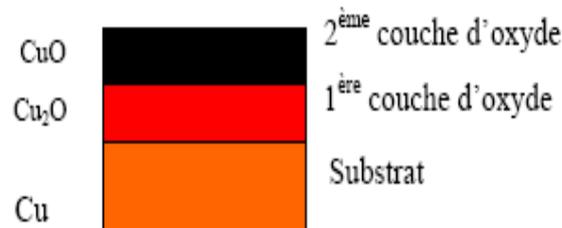


Figure II. 5 : Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur le substrat

Comparé au Cu_2O , l'oxyde de cuivre (II), CuO , est poreux et possède des grains fins. En conséquence, une couche considérée comme non protectrice est formée près de l'atmosphère oxydante et, à mesure que le Cu_2O disparaît, l'action de l'oxygène dans la couche d'oxyde augmente.

L'oxyde de cuivre (CuO), appelé aussi ténorite, est un semi-conducteur de type P dont la bande se situe entre 1.21 et 1.51 eV de structure cristalline monoclinique. Sa densité est de 6310 kg/m^3 et sa couleur est noire [50, 51].

II. 3 Inhibition de la corrosion du cuivre

II.3.1 Principe de l'inhibition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

D'une manière générale un inhibiteur doit [51-53] :

- ✓ abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- ✓ être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- ✓ être stable aux températures d'utilisations,

- ✓ être efficace à faible concentration,
- ✓ être compatible avec les normes de non-toxicité,
- ✓ être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure II.6):

- ✓ par domaine d'application,
- ✓ par réaction partielle,
- ✓ par mécanisme réactionnel.

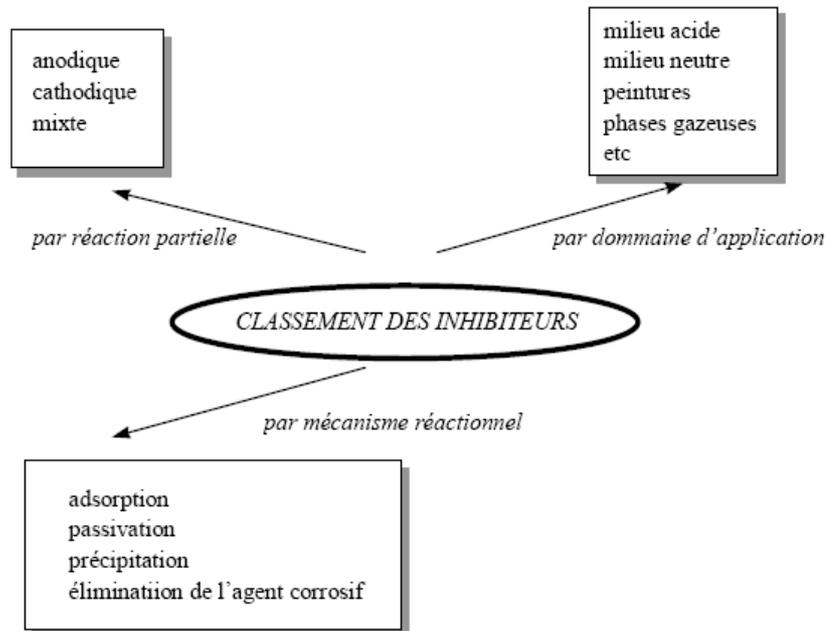


Figure II.6 : Classement des inhibiteurs de corrosion [53]

II.3.2 Domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- ✓ En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- ✓ En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion. Ils sont également utilisés dans les peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

- ✓ Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines [26, 52].

II.3.2 Nature des molécules de l'inhibiteur

II.3.2.1 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [54].

II.3.2.2 Les inhibiteurs organiques

Une approche courante pour protéger les métaux contre la corrosion dans le milieu acide, neutre ou basique, est l'utilisation des inhibiteurs organiques. Selon leurs structures, ils agissent en tant que couche protectrice formée par physisorption dans l'interphase métal/électrolyte ou en tant que barrière chélate insoluble développée par chimisorption qui évite le contact direct du métal avec le milieu agressif.

La capacité d'une molécule organique d'empêcher la corrosion d'un métal dépend de plusieurs facteurs et certains d'entre eux sont : la morphologie (la forme, la branche ou la conformation), l'aromaticité et/ou la conjugaison, la présence de l'azote hétéroatomique, l'oxygène et/ou le soufre, le type et le nombre d'atomes ou de liaison.

Dans la plupart des cas, l'interaction avec le métal est favorisée quand l'inhibiteur est une molécule conjuguée plane avec une densité électronique élevée.

La température, le pH et la stabilité dans les milieux agressifs sont également des facteurs influençant l'efficacité de l'inhibiteur [42].

Les inhibiteurs organiques agissent par [53] :

- ✓ adsorption à la surface (cas de composés aminés et soufrés) ;
- ✓ neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif ;
- ✓ formation d'un film protecteur à la surface du métal ;
- ✓ hydrophobisation de la surface du métal.

Compte tenu du fait que le composé organique sélectionné dans cette étude pour application dans la lutte contre la corrosion du cuivre est un tensioactif, nous donnons dans ce qui suit quelques rappels théoriques concernant ce type de molécule.

II.3.2.2.1 Additifs Tensioactifs

a) Généralités

C'est au cours de ces dernières années que la recherche sur les composés tensioactifs a connu un regain d'intérêt grâce à l'émergence d'un certain nombre de concepts et de techniques nouvelles dans différents domaines. La rhéologie, en particulier, a consacré de nombreuses études au phénomène de réduction de la traînée hydrodynamique par ces composés tensioactifs [29, 55]. En effet l'ajout d'une petite quantité d'additifs tels que des polymères ou des tensioactifs à un fluide newtonien, comme l'eau par exemple, peut modifier significativement son comportement sous écoulement. Le fluide devient une suspension à très faible concentration en tensioactifs ou polymères, ce qui induit une réduction significative du frottement à la paroi par rapport au fluide primaire (eau). Ce phénomène physique bien connu est appelé réduction de la traînée. La présence de ces additifs modifie le comportement rhéologique du fluide initial en lui conférant des propriétés rhéologiques particulières qui jouent un rôle encore mal connu dans la réduction du frottement à la paroi [56].

Un des avantages de ce type d'additifs est leur durée de vie puisqu'ils peuvent se régénérer après rupture éventuelle en présence de contraintes mécaniques, ce qui leur a valu le vocable de « polymères vivants » [3].

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles constituées de deux parties de polarités différentes ; une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe jointe à une tête hydrophile (figure II.7). La chaîne hydrocarbonée comporte, généralement, entre huit et dix huit atomes de carbone. Grâce à cette double nature, les molécules de tensioactifs forment des agrégats moléculaires en solution aqueuse, les micelles. La désignation «micelle ou micelle normale» indique un système de tensioactif dissout dans un milieu aqueux.

Dans les micelles normales, la partie non polaire de la molécule est généralement appelée «la queue hydrophobe», alors que l'extrémité polaire de l'amphiphile est connu comme étant «la tête hydrophile» [57, 58]. La capacité de solubilisation des systèmes micellaires suit généralement l'ordre suivant : non-ioniques > cationiques > anioniques pour des amphiphiles avec la même partie hydrophobe.

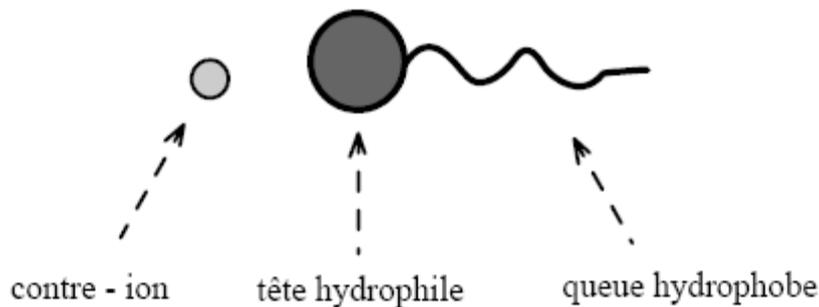


Figure II.7 : Représentation d'un tensioactif ionique et de son contre – ion

b) Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés suivant la nature ou la structure de leur partie hydrophile ou leur partie lipophile. Grâce à cette double nature, les molécules de tensioactifs forment des agrégats moléculaires en solution aqueuse. Les différents types de tensioactifs sont :

- **cationiques** : comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammoniums quaternaires. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et dans ceux pour les textiles.

- **anioniques** : comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement, comme :

Les sulfates d'alkyl : $C_nH_{2n+1}-O-SO_3^-Na^+$, ou encore les alcanesulfanates : $C_nH_{2n+1}-SO_3^-Na^+$.

- **zwitterioniques** : comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques. Les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines.

- **non ioniques** : l'hydrophile est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels [57].

c) Propriétés des agents tensioactifs

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions superficielles. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;
- l'autoagrégation en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro - émulsification. Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile (Figure II.7).

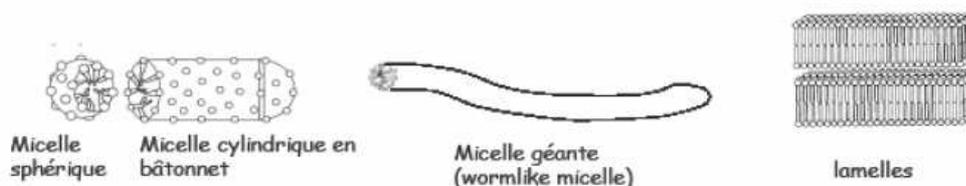


Figure II.8 : Différents types de micelles

Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation: un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées.

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important, de la centaine aux milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines).

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto – associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de cette CMC est caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

En solutions fortement diluées les tensioactifs ioniques ont un comportement identique à celui des électrolytes forts : mais à partir d'une certaine concentration, la concentration micellaire critique (CMC), les agrégats micellaires commencent à se former et on constate une variation des propriétés physico-chimiques de la solution. La valeur de la CMC, généralement comprise entre 10^{-5} et 10^{-2} mol/l, dépend essentiellement de la nature du solvant (hydrocarbures ou eau) et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif.

La figure II.9, montre la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif.

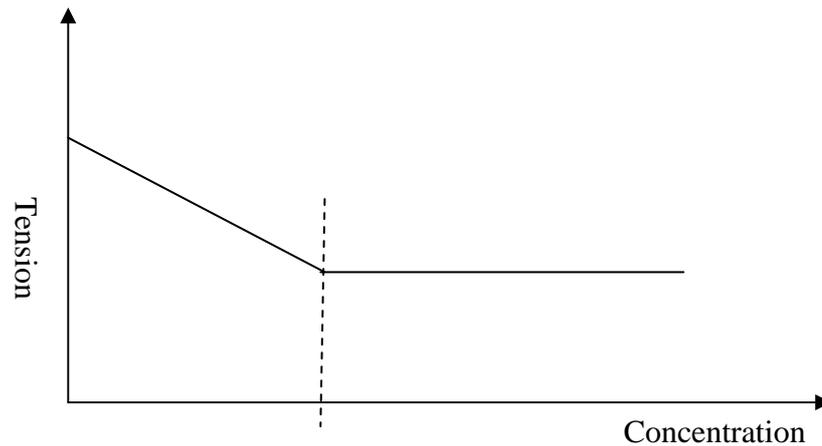


Figure II.9 : variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en surfactant

d) Influence du contre ion

Le contre ion joue un rôle prépondérant dans l'efficacité des solutions de tensioactifs réputées pour être réductrices de frottement hydrodynamique et influe sur leurs propriétés rhéologiques. Le rôle du contre ion se manifeste aussi bien par ses propriétés physico-chimiques que par sa concentration.

Dans le cas de tensioactifs cationiques ou anioniques, il est nécessaire de rajouter un contre ion tel que le salicylate de sodium ($C_7H_5NaO_3$) lequel rentre dans les micelles et renforce ainsi les liaisons entre les molécules de tensioactif.

Zakin et coll. [59] ont étudié l'influence du rapport ξ des concentrations contre ions/ tensioactifs. Leurs résultats montrent que le rapport ξ influe le taux de réduction de frottement hydrodynamique.

II.3.3 Mécanismes d'action électrochimique

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles [60] :

- ✓ les inhibiteurs anodiques,
- ✓ les inhibiteurs cathodiques,
- ✓ les inhibiteurs mixtes.

La figure II.10 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la

surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (figure II.10 a). Si l'inhibiteur est anodique (figure II.7 b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

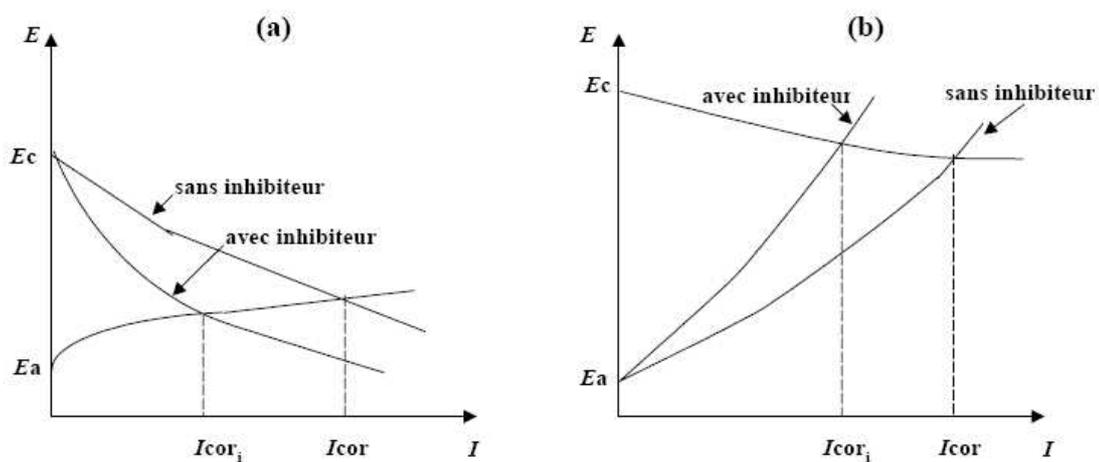


Figure II. 10 : (a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et (b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

II.3.4 Méthodes électrochimiques d'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs

Le principe général de ces méthodes est la mesure comparative des vitesses de corrosion dans un milieu donné, en absence et en présence d'inhibiteur. Il est intéressant de déterminer le taux d'inhibition apporté par un composé, qui est défini par :

$$\eta\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100$$

Selon la méthode choisie, A_0 représente la perte de poids, la quantité d'hydrogène dégagée, l'intensité du courant de corrosion..., A_1 étant la grandeur correspondante lorsque le même milieu contient un inhibiteur. Les valeurs de A_0 et de A_1 sont rapportées à l'unité de surface.

Chapitre III

Techniques et conditions Expérimentales

Chapitre III

Techniques et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude entreprise. Les méthodes d'analyse et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

III.1 Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante et en milieu aéré dans une cellule en verre classique contenant l'électrolyte et les électrodes.

III.1.1 Electrolytes

Les tests de corrosion ont été réalisés dans les milieux suivants :

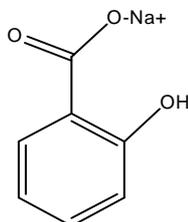
- ✓ sulfate de sodium (Na_2SO_4) de marque Prolabo à une concentration de 0.1M, en absence ou en présence de différentes concentrations en chlorure (1 mM, 10^{-2} M, 0.1 M), sous forme de chlorure de sodium (NaCl), constituant le milieu corrosif.

Pour les tests d'inhibition, nous avons utilisé les composés organiques suivants :

- ✓ un tensioactif cationique appartenant à la famille des sels d'ammonium quaternaire « hexadecyltrimethyl ammonium chloride », noté C_{16}TAC et désigné par un nom commercial « Arquad 16-29 ».

L'Arquad 16-29 est principalement constitué de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$. Son activité est d'environ 29%. Ce produit est fourni par la société Française « Akzo Nobel.

- ✓ En association au tensioactif « C₁₆TAC », un contre ion approprié est ajouté pour assurer la formation des micelles cylindriques. Il s'agit de : « Salicylate de sodium », noté NaSal, sa formule développée est la suivante :



Dans ce travail, nous avons utilisé une concentration en NaSal de l'ordre de 12,5 mM.

Il est important de signaler que les expériences ont toutes été effectuées à un pH= 8. Quelques gouttes de NaOH à 0,1 M sont suffisantes pour ajuster au pH désiré une litre de solution.

III.1.2 Electrodes

III.1.2.1 Electrode de travail (EDT)

Une électrode de travail, constituée d'un barreau de cuivre est enrobée dans du téflon, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'ensemble est disposé sur une électrode à disque tournant (Radiometer Analytical) (figure III.1).

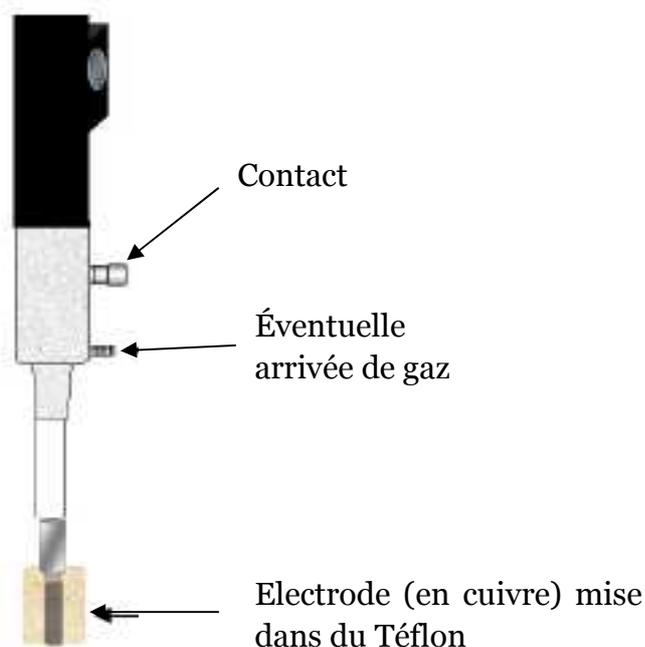


Figure III.1 : Schéma de l'électrode à disque (EDT)

La rotation de l'électrode peut être imposée de 0 à 3000 tours par minute (tr/pm) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101 de marque Radiometer. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale (figure III.2). L'électrode à disque tournant permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle

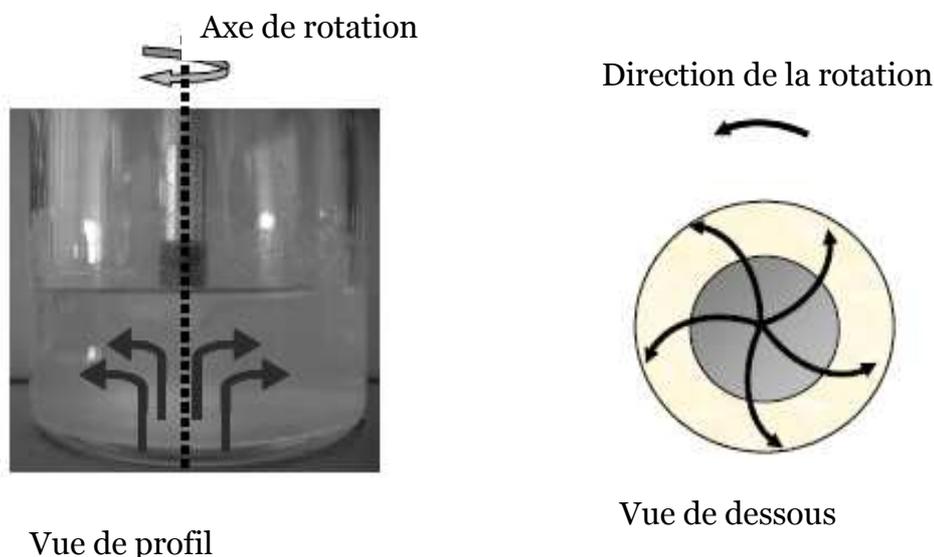


Figure III.2 : Écoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT

L'étude des phénomènes de corrosion, surtout ceux qui sont sous contrôle d'une cinétique de diffusion, est très sensible vis-à-vis de l'épaisseur de la couche diffusionnelle dépendante elle-même des conditions hydrodynamiques. Il convient alors d'utiliser une électrode à disque tournant afin d'assurer une parfaite reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode. Ces dispositifs assurent, en effet, un écoulement laminaire du fluide selon la vitesse de rotation qui demeure constante sur toute la surface du disque. Ainsi, l'épaisseur de la couche de diffusion ne varie sensiblement pas et le transport de matière peut être supposé uniforme.

Pour un potentiel correspondant à un palier de diffusion (concentration nulle du réactant à l'interface) le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et sa valeur est donnée par la loi de Levich:

$$I = 0,62 n F C_{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu, F la constante de Faraday, C_∞ la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mole.cm^{-3}), D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), ν la viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et Ω la vitesse de rotation du disque tournant (rad.s^{-1}).

Le tracé des courbes $I = f(\Omega^{1/2})$ pour un potentiel donné, permet de confirmer l'existence éventuelle d'un phénomène de diffusion pouvant contrôler partiellement ou totalement la vitesse de corrosion. Il permet aussi, à potentiel anodique imposé, de distinguer les phénomènes de "passivation" par couche barrière (produits de corrosion insolubles mais peu adhérents) d'un vrai phénomène de passivité, pour lequel le film superficiel est insensible à l'agitation [61].

III.1.2.2 Contre Electrode (CE)

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.

III.1.2.3 Electrode de référence (ER)

Nous avons utilisé une électrode au sulfate saturé (ESS) impolarisable dont le potentiel est rigoureusement constant et reproductible, schématisée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé. Tous les potentiels ont été référés par rapport à cette électrode (ESS) et peuvent être transposés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) d'après l'équation :

$$E(\text{ENH}) = E(\text{ESS}) + 0.655 \text{ (en volt)} \quad (\text{III.2})$$

L'électrode est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte.

III.2 Techniques expérimentales

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques électrochimiques utilisées dans cette étude. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes dites quasi-stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.2.1 Techniques quasi-stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution.

III.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO)

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

III.2.1.2 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir, la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limitent de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- ✓ Cinétique d'activation pure,
- ✓ Cinétique mixte (activation + diffusion),
- ✓ Cinétique de diffusion pure.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure III.3).

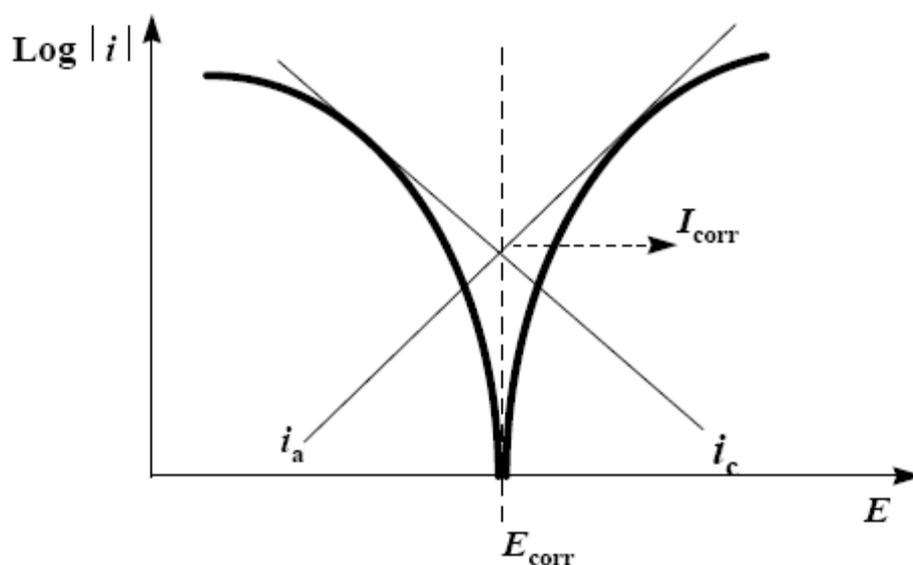


Figure III.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Le dispositif expérimental (figure III.4) utilisé pour les mesures stationnaires et quasi-stationnaires, comporte un Potentiostat (P)/ Galvanostat (G) de marque TACUSSEL et de type PGP 201 permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tensions en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au potentiostat/galvanostat, lui-même gouverné par un ordinateur muni d'un logiciel d'application « Voltmaster 4 ». Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions du potentiostat/galvanostat et permet de retraiter les courbes expérimentales obtenues.

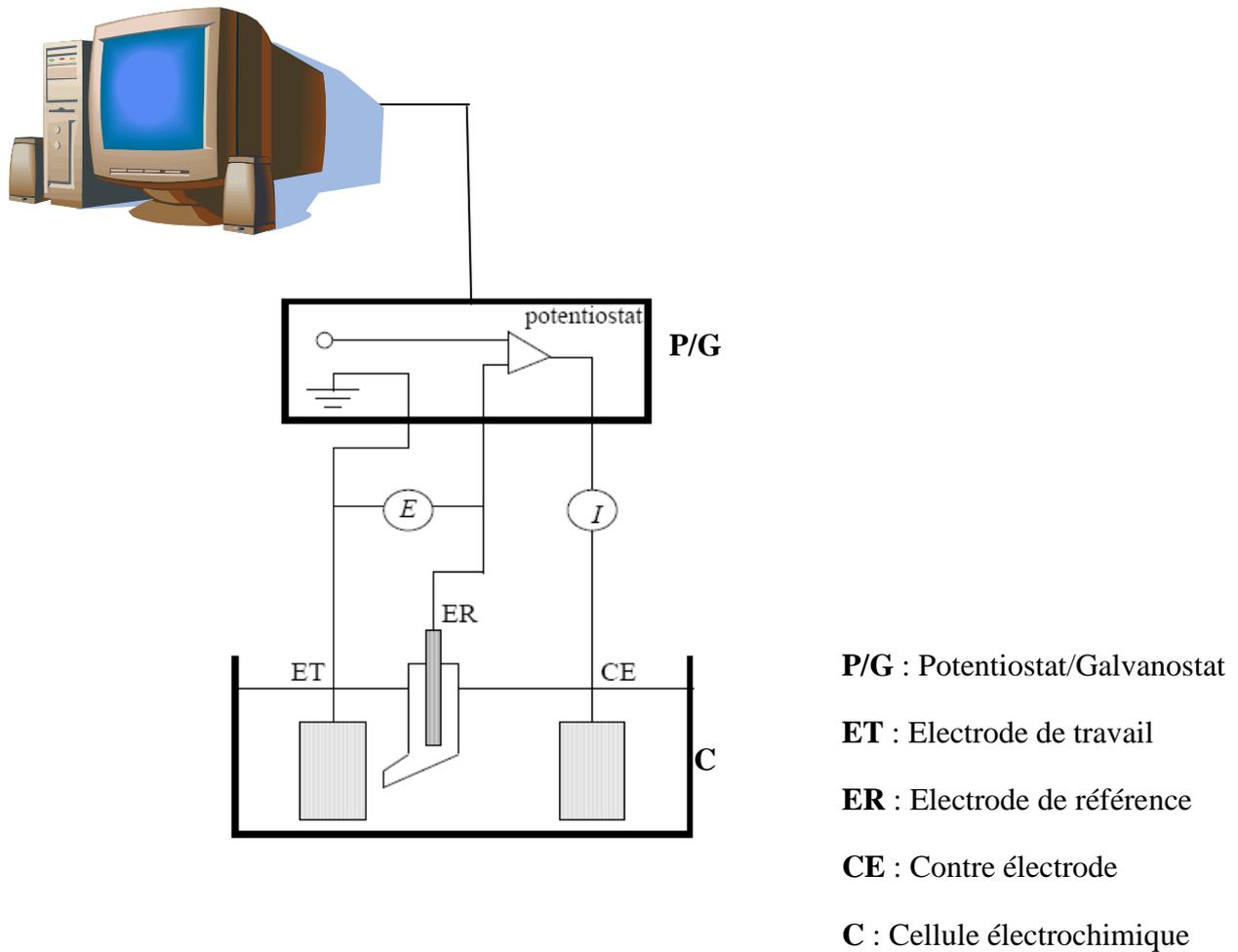


Figure III.4 : Schéma du Dispositif expérimental utilisé pour les mesures stationnaires et quasi-stationnaires.

III.3.1.3 Détermination de la vitesse de corrosion

Une méthode indicatrice de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour des réactions simples de transfert de charge :

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (III.3)$$

où b_a et b_c sont les coefficients anodique et cathodique de Tafel, tandis que la résistance de polarisation R_p est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

$$R_p = \frac{dE}{di} \quad (\text{III.4})$$

La détermination de R_p est effectuée préférentiellement par un balayage potentiodynamique et au voisinage près du potentiel de corrosion (± 25 mV), afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation.

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel c.à.d. $b_c \rightarrow \infty$, la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3 R_p} \quad (\text{III.5})$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet également d'accéder à la valeur de la résistance de polarisation qui dans ce cas est définie comme : $R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} R_e(Z_f)_E$

$R_e(Z_f)_E$ correspond à la partie réelle de l'impédance complexe Z_f au potentiel E et ω représente la fréquence du signal sinusoïdale ($\omega = 2\pi f$).

Dans certains systèmes électrochimique, notamment en présence de plusieurs constantes de temps et des comportements inductifs, il semble que la résistance de transfert de charge et non la résistance de polarisation devrait être considérée pour le calcul de la vitesse de corrosion. La formule de Stern et Geary prend alors l'allure :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) R_{ct}} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (\text{III.6})$$

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.2.2 Techniques transitoires

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 de techniques non stationnaires permet de mettre en évidence l'ensemble des processus élémentaires intervenant dans le processus global à l'interface métal électrolyte, suivant leurs temps de réponses respectifs : seuls les processus rapides sont observés aux hautes fréquences, puis aux fréquences plus basses la contribution des processus plus lents se manifestent.

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

III.2.2.1 Méthode impulsionnelle

a) La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface.

b) Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié au cours du temps. Pour ce faire, il est possible d'imposer un courant choisi ou, comme dans certain cas, de laisser le courant nul de manière à observer l'évolution naturelle de l'électrode dans un milieu donné. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion.

III.2.2.2 Méthode à balayage en potentiels

III.2.2.2.1 Voltampérométrie

Nous nous intéressons principalement à la réduction électrochimique qui permet d'étudier les couches d'oxydes formées à la surface du cuivre et ainsi de mesurer quantitativement les masses de ces oxydes.

a) Principe de la caractérisation des oxydes par voltampérométrie

L'objectif de la voltampérométrie est de suivre l'évolution de l'intensité I du courant (circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode disposé de façon à ce que la densité de courant sur l'électrode de travail soit aussi uniforme que possible), en fonction du potentiel E appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode de travail varie de façon linéaire avec le temps et la variation du courant enregistrée. Ainsi une courbe $I = f(E)$ est obtenue pour chaque expérience réalisée. Les pics traduisant la réduction des produits présents à la surface du cuivre. Le potentiel des pics permet de définir la nature du composé, et la surface des pics d'en déduire la quantité.

c) Détermination de l'épaisseur des films d'oxyde

Les courbes cathodiques permettent de connaître la quantité d'électricité qu'il a fallu pour réduire chacun des produits Q (mC/cm²). Ainsi en appliquant la loi de Faraday [24] :

$$\delta(A^\circ) = 10^5 \frac{Q.V}{n.F} \quad (\text{III.7})$$

avec : Q = charges cathodiques (mC/cm²)

V = volume molaire de Cu₂O (23,9 cm³/mol)

n = nombre d'électron échangés (n=2)

F = constante de Faraday = 96500 C/mol.

III.2.2.3 Méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de palier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure III.5). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation III.1, avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{III.8})$$

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \varnothing) \quad (\text{III.9})$$

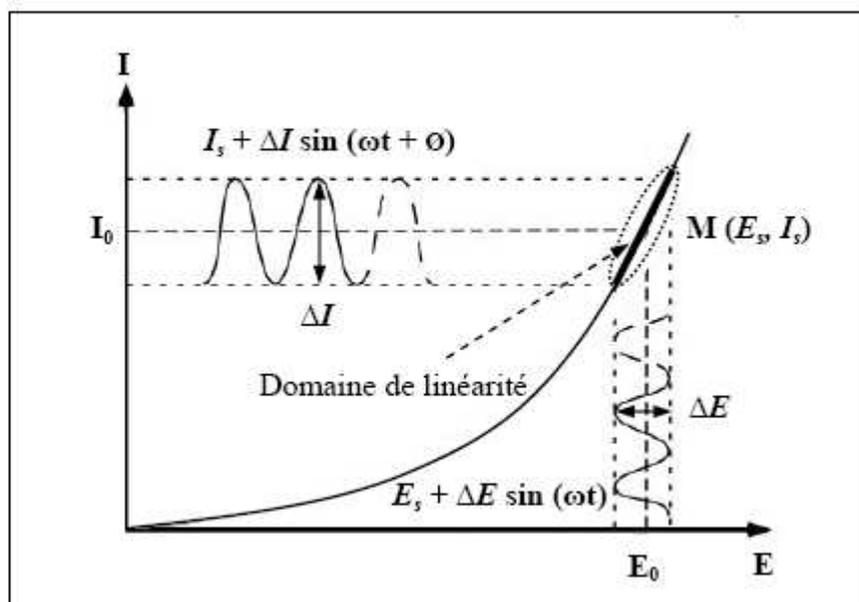


Figure III.5 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_s; I_s)$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{III.10})$$

Dans l'équation III.3, $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance et ϕ l'angle de déphasage. L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes.

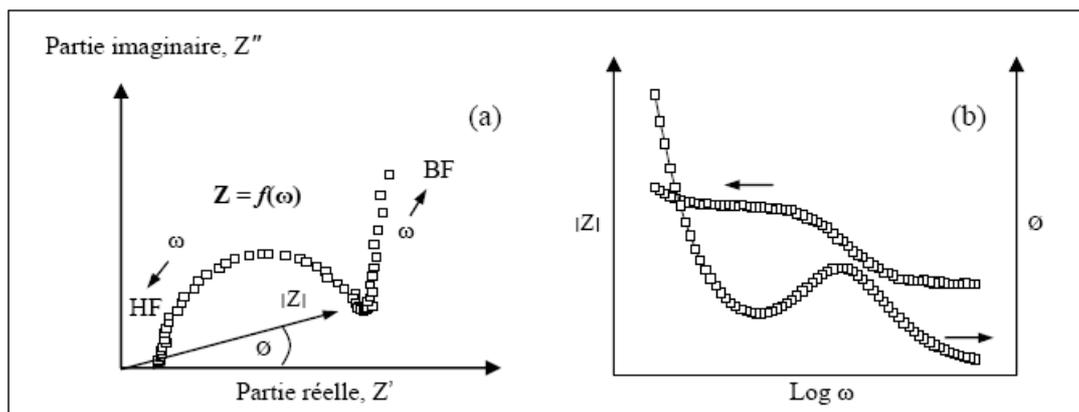


Figure III.6 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b). [62]

a) Représentation de spectre d'impédance

Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de Z ($|Z|$) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part et le déphasage (φ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part. L'impédance peut être représentée aussi dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Cette représentation paramétrique en fréquence est appelée diagramme de Nyquist. Il est important de noter les fréquences où l'impédance est définie dans cette présentation. En électrochimie, les composantes imaginaires négatives sont présentées vers le haut sur l'axe des ordonnées.

Les diagrammes de Nyquist ne sont pas assez précis pour déterminer certaines boucles mal définies ou mal séparées, et ne sont pas adaptés lorsque les valeurs de R_e , R_f et R_{dc} sont très différentes. Les diagrammes de Bode permettent de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phases ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes électriques et/ou électrochimiques mis en jeu. Pour un système simple, une interface métal/solution avec formation d'une double couche, les diagrammes de Bode ont une forme correspondant à la figure III.7.

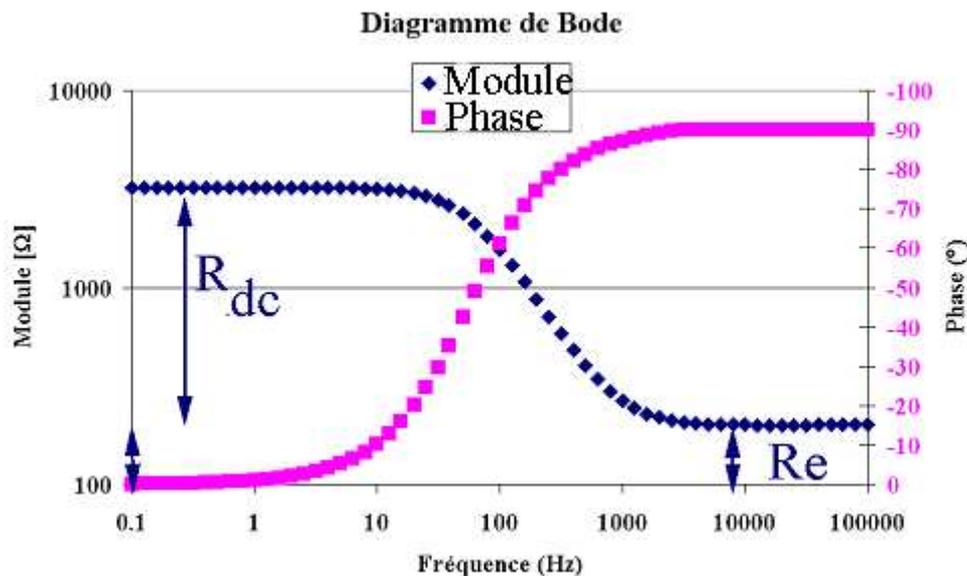


Figure III.7 : Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspondant à une interface métal/solution [63]

b) Etude de quelques exemples

Les figures suivantes présentent un exemple de diagrammes d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples :

- Cas de transfert de charge

Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure III.8. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique). En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation, la pente de la courbe courant – potentiel stationnaire au point de fonctionnement (E_p, j_p).

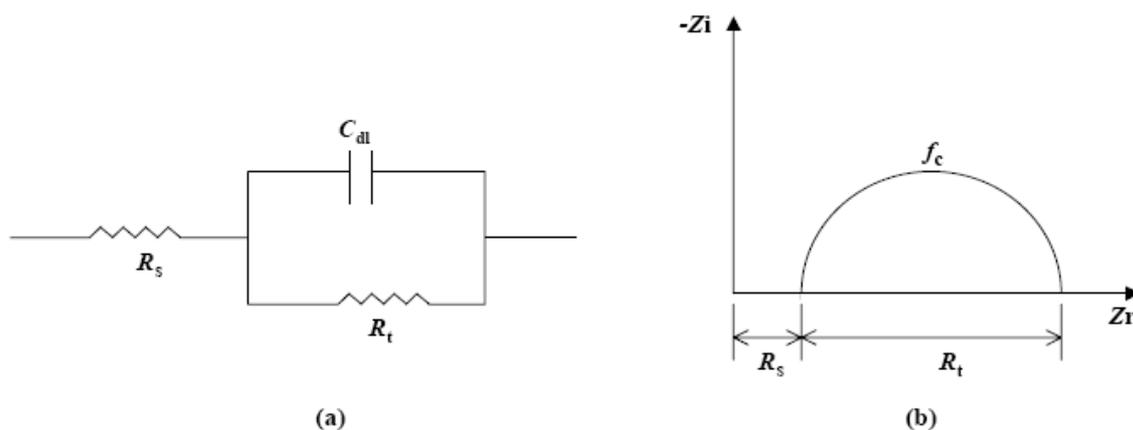


Figure III.8: a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant

La capacité de la double couche C_d est déterminée à partir de la relation :

$$C_d = \frac{1}{R_t 2 \pi f_c} \quad (\text{III.11})$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

- Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie

Sur le palier de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation (R_p) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (figure III.9), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg Z_W . Elle est représentée dans par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de pente 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_W = \sigma \cdot (j \cdot \omega)^{-0.5} \text{ Avec } \sigma = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2} \left(\frac{1}{D_{ox}^{0.5} \cdot C_{ox,\infty}} \frac{1}{D_{red}^{0.5} \cdot C_{red,\infty}} \right) \quad (\text{III.12})$$

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

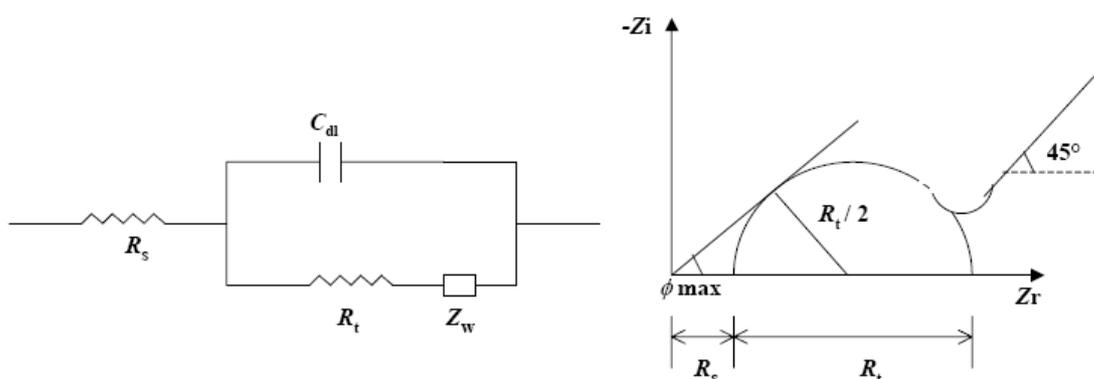


Figure III.9: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant

- Diffusion dans une couche d'épaisseur finie

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la figure III.8. La limite à hautes fréquences, de ce demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e . Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles. Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation R_p . Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent représenté sur la figure III.10 La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte R_e , la résistance de transfert de charge R_t , la résistance de polarisation R_p et la capacité de double couche C_d .

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

$$Z_D = 0.731 \cdot \frac{R_D}{1+j.\omega.\tau_D} \quad (\text{III.13})$$

τ_D est la constante de temps de diffusion.

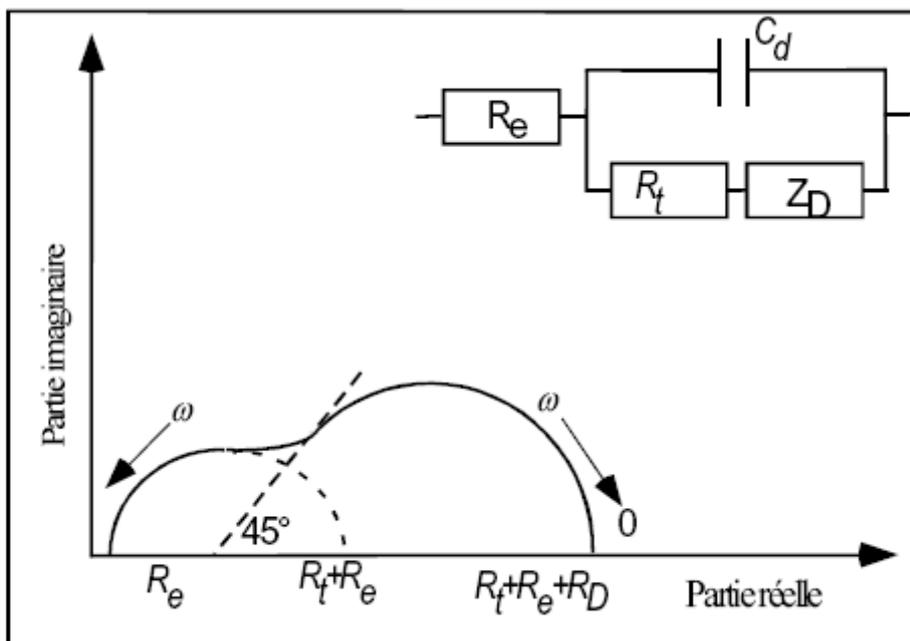


Figure III.10: Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie [32]

c) Détermination de la capacité haute fréquence

Dans le domaine de hautes fréquences, la contribution du processus de diffusion est négligeable devant le transfert de charge. L'interface métal/solution peut alors être schématisée par le circuit équivalent représenté sur la figure III.8a.

L'impédance d'un tel circuit est donnée par la formule :

$$Z = R_e + \frac{1}{j\omega C_d + 1/R_t} \quad (\text{III.14})$$

Cette expression peut aussi s'écrire

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1 + \omega^2 R_t^2 C_d^2} - j \frac{\omega R_t^2 C_d}{1 + \omega^2 R_t^2 C_d^2} = Z' + jZ'' \quad (\text{III.15})$$

En opérant à des fréquences appropriées, le terme $\omega^2 R_t^2 C_d^2$ peut être considéré plus élevé que l'unité (c'est-à-dire $\omega \gg 1/R_t C_d$) et par conséquent la partie imaginaire de Z est :

$$Z'' = -1/\omega C_d \quad (\text{III.16})$$

A partir du tracé de la courbe $-1/(Z'' \omega) = f(1/\omega)$, nous pouvons déduire la valeur de la capacité en tendant $\omega \rightarrow \infty$.

d) Évolution des films d'oxyde avec le temps d'oxydation

Une couche homogène d'oxyde montrera une capacité C qui est donnée par :

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad \text{(III.17)}$$

et une résistance R selon :

$$R = \rho \frac{d}{S} \quad \text{(III.18)}$$

où S est la surface effective et d l'épaisseur, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide (8.85×10^{-14} F/cm), ϵ est la constante diélectrique, et ρ la résistivité de l'oxyde. Si la couche d'oxyde se développe uniformément, la résistance augmente et la capacité diminue, proportionnellement à l'augmentation de l'épaisseur [64].

e) Dispositif expérimental

Les mesures d'impédance électrochimique sont réalisées grâce à un montage comportant une cellule à trois électrodes reliées à un appareil électronique intégrant un potentiostat/galvanostat et un analyseur de fonction de transfert de marque Autolab, type (PGSTAT30). Cet appareil est gouverné par un ordinateur. L'obtention des diagrammes d'impédance ainsi que le traitement des résultats expérimentaux s'effectuent grâce à un logiciel d'application qui contrôle l'ensemble des fonctions de l'Autolab (figure III.11). Les diagrammes ont été réalisés en mode potentiostatique et en régime linéaire avec un signal sinusoïdal de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points par décade.



Figure III.11 : Photo du dispositif expérimental pour la mesure des impédances

III.3 Méthodes d'analyses de surface

Il nous paraît indispensable d'accéder à l'identification de substances constituantes des films d'oxydes formées à la surface du cuivre. En effet, si les méthodes électrochimiques fournissent des informations précieuses sur la cinétique électrochimique, les espèces impliquées dans la réaction elle-même ne peuvent être accédées par ces techniques. En revanche, les méthodes spectroscopiques d'analyses de surface permettent souvent de savoir la composition exacte d'un composé recouvrant la surface métallique à l'issue d'un traitement électrochimique ou chimique. En particulier, la composition des produits de corrosion et la forme sous laquelle un inhibiteur organique peut réagir peuvent être identifiées. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé l'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la diffraction de rayons X et l'analyse de microdureté.

III.3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'état de surface de l'électrode soumis à différentes conditions a été caractérisé par le Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le microscope utilisé dans cette étude, disponible à l'université de Bejaia, est le QUANTA 200 piloté par le logiciel GENENIS.

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

III.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

Les spectres des rayons X des oxydes de cuivre ont été effectués au moyen d'un X pert PRO θ - θ système de marque Panalytical.

Les courbes intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction sont enregistrées et traitées par un micro-ordinateur. Les valeurs angulaires expérimentales des différents pics de diffraction sont comparées à celles trouvées dans la base de données ASTM relatives à toutes les formes cristallines des oxydes de cuivre qui peuvent être envisagées, ce qui permet l'identification de la structure cristalline des composés présents.

III.3.3 Microdureté

La dureté est un paramètre permettant de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise.

- La dureté de Mohs
- La dureté Brinell
- La dureté Vickers
- La dureté Knoop
- La dureté Rockwell B et C

Les pénétrateurs Vickers et Knoup sont souvent les plus utilisées en microdureté.

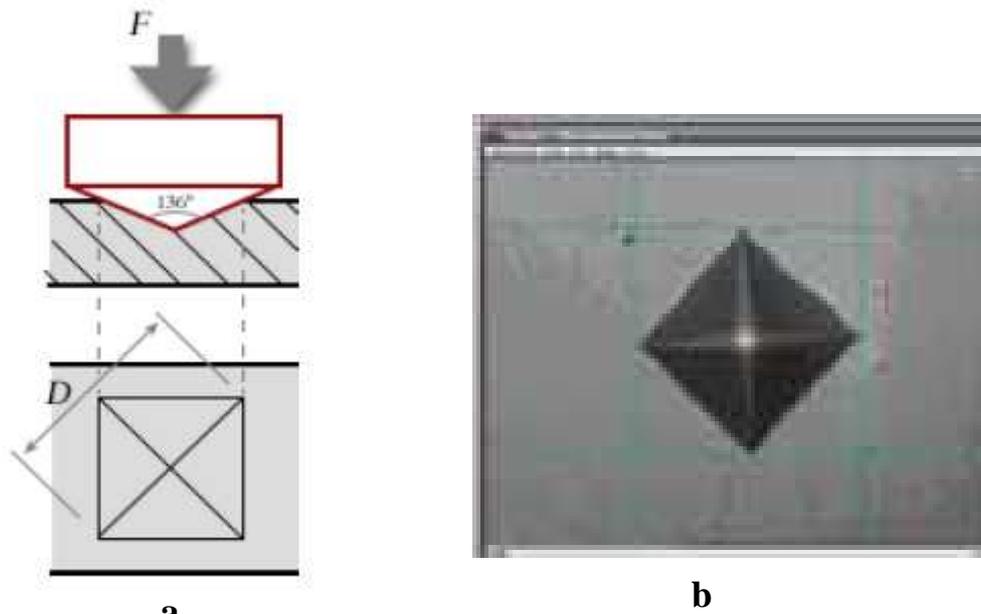
La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre.

Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes. L'indenteur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° . La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

La dureté Vickers (**HV**) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = \frac{1,854F}{D^2} \quad (\text{III.19})$$

où F est la charge appliquée en kgf et D, la diagonale de l'empreinte en millimètres. La profondeur de pénétration H est $H = D / 7$.



a
 Figure III.12 : a) Schéma de l'essai de dureté Vickers ;
 b) Image microscopique de son empreinte.

Le test de microdureté permet de mesurer la dureté des différents phases d'une microstructure, d'établir le profil de la dureté de la couche déformée sous la surface usée et dans les revêtements, de contrôler la qualité des traitements de surface et des revêtements. Pour notre travail, nous avons utilisé un microduremètre de marque ZWICK, piloté par un ordinateur, contenant une camera CCD. Cet appareil est disposé de telle sorte qu'il puisse s'adapter à un microscope métallographique en se subdivisant à l'objectif. Le pénétrateur est un diamant Vickers.



Figure III.13 : Système de test de microdureté, contrôlé par PC et logiciel pour une plus grande répétabilité. Avec changement de charges automatique.

Chapitre IV

Comportement du cuivre en absence et en présence d'un composé tensioactif réducteur de frottement sur l'inhibition de la corrosion.

Chapitre IV

Comportement électrochimique du cuivre en absence et en présence d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude électrochimique de la corrosion du cuivre dans un milieu aéré de sulfate chloruré. L'étude de l'inhibition de cette corrosion au moyen d'un composé organique constitue la seconde partie de ce chapitre.

Nous avons opté pour un inhibiteur appartenant à la famille des ammoniums quaternaires. Le choix de ce composé est basé sur des travaux antérieurs [3, 59, 65] et nous venons de le justifier dans les chapitres précédents.

Dans ce chapitre, nous allons exposer successivement les résultats obtenus par les mesures stationnaires ou quasi-stationnaires (chronopotentiométrie, voltamétries cathodique et anodique), puis les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Tous les tests sont effectués sur une électrode de travail de diamètre fixe et égal à 8 mm ($S = 0.5 \text{ cm}^2$). Pour un tel diamètre d'électrode et pour des vitesses de rotation d'électrode n'excédant pas 2000 tr/mn, le nombre de Reynolds se trouve bien en dessous de sa valeur critique : le régime laminaire est alors conservé durant toute notre étude. Une mise au point introductive sur l'écoulement dans la configuration de l'électrode à disque tournant, notée EDT, est présentée ci-dessous avant d'aborder les résultats expérimentaux et leurs discussions.

IV.1 Mise au point introductive sur l'écoulement au voisinage d'une EDT

IV.1.1 Le transport de masse

Levich est le premier à développer la théorie décrivant le transport de masse vers une EDT [66]. L'hypothèse de Levich repose sur un état de surface du disque uniformément accessible, c'est-à-dire que tous les sites du disque décrivent une activité équivalente. Le critère de Levich est donné par la relation (IV.1) :

$$k = 0.62 D_B^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (IV.1)$$

et le courant limite s'exprime par l'équation (VI.2) :

$$i_l = n F C_B k \quad (IV.2)$$

Avec :

- i_l : densité de courant limite ($A \cdot cm^{-2}$),
- n : nombre d'électrons engagés dans la réaction étudiée,
- F : constante de Faraday, dont la valeur est 96500 C/mol,
- C_B : concentration ($mol \cdot cm^{-3}$) de l'espèce B électroactive,
- D_B : coefficient de diffusion de l'espèce B ($cm^2 \cdot s^{-1}$),
- ν : viscosité cinématique du milieu ($cm^2 \cdot s^{-1}$),
- Ω : vitesse de rotation de l'électrode ($rad \cdot s^{-1}$).

On peut calculer l'évolution du courant limite de diffusion convection à partir de l'équation (IV.3) :

$$i_l = 0.62 n F C_B D_B^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (IV.3)$$

$$S_h = 0.62 R_e^{1/2} S_c^{1/3} \quad (\text{En régime laminaire}) \quad (IV.4)$$

$$S_c = \frac{\nu}{D} \quad (IV.5)$$

$$R_e = \frac{uL}{\nu} = \frac{\Omega r^2}{\nu} \quad (IV.6)$$

Avec u la vitesse d'écoulement linéaire du fluide et L la longueur caractéristique du système. Dans le cas de l'EDT, $u = \Omega r$ et $L = r$, avec Ω la vitesse angulaire en $rad \cdot s^{-1}$.

L'estimation du nombre de Reynolds critique R_e^{crit} permet de prévoir le régime d'écoulement. Pour beaucoup d'auteurs, dans la configuration de l'EDT, $R_e^{crit} \approx 10^5$.

Le critère de Levich peut également s'exprimer sous forme adimensionnelle, en fonction des nombres de Sherwood Sh (IV.4), de Schmidt Sc (IV.5) et de Reynolds R_e (IV.6). Dans les systèmes à convection forcée, et entre autres dans la configuration de l'EDT, le nombre de Sherwood Sh caractérise la vitesse du transport de masse :

- $R_e < R_e^{crit}$: régime laminaire
- $R_e > R_e^{crit}$: régime turbulent

Il est possible d'accéder à un nombre de Reynolds pour un système donné, à partir de dimensions accessibles, telles r et Ω . Pratiquement, il est difficile d'atteindre le régime turbulent, pour une EDT, néanmoins quelques auteurs ont pu travailler dans une telle configuration ; le nombre de Sherwood s'exprime alors par

$$S_h = 0.0117 R_e^{0.896} S_c^{0.249} \quad (\text{en régime turbulent}) \quad (\text{IV.7})$$

IV.1.2 Dépendance entre les contraintes d'écoulement et le rayon du disque dans le cas de l'EDT

Les lois régissant la mécanique des fluides permettent d'établir un lien entre les contraintes d'écoulement générées par le fluide et le rayon de l'EDT (figure IV.1).

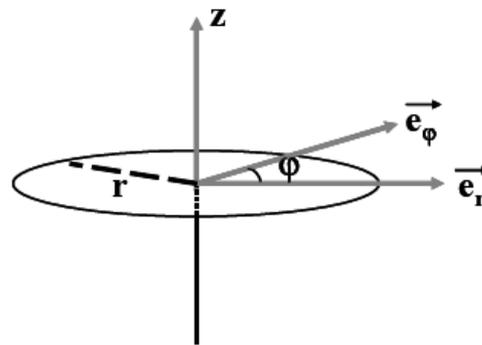


Figure IV.1 : Représentation de l'EDT en coordonnées polaires (r, ϕ)

Dans la configuration de l'EDT, en régime laminaire, et en supposant que le fluide est incompressible et newtonnien (ces fluides ont un coefficient de viscosité indépendant du gradient de vitesse ; c'est le cas des gaz, des vapeurs, des liquides purs de faible masse molaire,...), l'équation (IV.8) est proposée d'après Levich :

$$\left\{ \begin{array}{l} u = r \Omega F(\xi) \\ v = r \Omega G(\xi) \\ w = \sqrt{\nu \Omega} H(\xi) \end{array} \right\} \text{ ou } \xi = z \sqrt{\frac{\Omega}{\nu}} = z \sqrt{\frac{\rho \Omega}{\mu}} \quad (\text{IV.8})$$

ν représente la viscosité cinématique ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et μ la viscosité dynamique ($\text{Pa} \cdot \text{s}$). Le frottement à la paroi s'exprime par l'équation (IV.9) :

$$\tau_{\text{tot}} = \sqrt{\tau_{zr(z=0)}^2 + \tau_{z\phi(z=0)}^2} \quad (\text{IV.9})$$

τ_{zr} est le cisaillement radial (dû à la force centrifuge) et s'exprime par :

$$\tau_{zr} = \mu \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right] \quad (\text{IV.10})$$

$$\text{avec: } \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial \xi} \times \frac{\partial \xi}{\partial z} = r \Omega F'(\xi) \sqrt{\frac{\rho \Omega}{\mu}} \quad (\text{IV.11})$$

$$\frac{\partial w}{\partial r} = 0 \text{ Car } \frac{\partial \xi}{\partial r} = 0 \quad (\text{IV.12})$$

$$\text{Donc : } \tau_{zr(0)} = r \rho^{1/2} \Omega^{2/3} \mu^{1/2} F'(0) \quad (\text{IV.13})$$

$F'(0) = 0,510$ (d'après Schlichting)

$\tau_{z\varphi}$ est le cisaillement tangentiel et s'exprime par :

$$\tau_{z\varphi} = \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial \varphi} + \frac{\partial v}{\partial z} \right] \quad (\text{IV.14})$$

$$\text{Avec } \frac{\partial w}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{IV.15})$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial \xi} \times \frac{\partial \xi}{\partial z} = r \Omega G'(\xi) \sqrt{\frac{\rho \Omega}{\mu}} \quad (\text{IV.16})$$

$$\text{Donc : } \tau_{z\varphi(0)} = r \rho^{1/2} \Omega^{3/2} \mu^{1/2} G'(0) \quad (\text{IV.17})$$

$G'(0) = 0,616$ (d'après Schlichting)

Finalement,

$$\begin{aligned} \tau_{tot} &= \sqrt{0.616^2 + 0.510^2} \rho^{1/2} \Omega^{3/2} \mu^{1/2} r \\ \tau_{tot} &= 0.8 \rho^{1/2} \Omega^{3/2} \mu^{1/2} r \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

Les contraintes de cisaillement dépendent linéairement du rayon de l'électrode pour une vitesse de rotation donnée. Les contraintes liées à l'écoulement du fluide sont plus importantes au bord de l'électrode qu'en son centre. Le tableau IV.1 présente l'évolution du frottement à la paroi quantifié sur la périphérie de l'électrode (en considérant le diamètre de l'électrode, à savoir $r=4$ mm) en fonction de la vitesse avec $\rho = 10^3 \text{ Kg.m}^{-3}$ et $\mu = 0.001 \text{ Pa.s}$.

Pour cette position sur l'électrode, le frottement à la paroi est approximativement 90 fois plus important à 2000 tr/mn qu'il ne l'est à 100 tr/mn.

Tableau IV.1 : Détermination des contraintes de cisaillement à la paroi dans la configuration d'une EDT.

Ω (tr/mn)	Ω (rd/s)	R_e	S_c	Sh	τ_{tot} (Pa)
0	0	0	500	0	0
100	10,46	167	500	64	0.11
500	52,33	837	500	142	1.21
1000	104,65	1674	500	201	3.42
1500	157	2512	500	247	6.3
2000	209,32	3349	500	285	9.7

IV.2 Résultats obtenus sur le comportement du cuivre dans le milieu sulfate chloruré en absence du tensioactif

IV.2.1 Courbe chronopotentiométrique

L'évolution du potentiel de corrosion relatif à une électrode de cuivre plongée dans le milieu aéré Na_2SO_4 (0,1M) en présence de faibles quantités de NaCl (1mM) est enregistrée en fonction du temps. La courbe obtenue à 100 tr/min est représentée sur la figure IV.2.

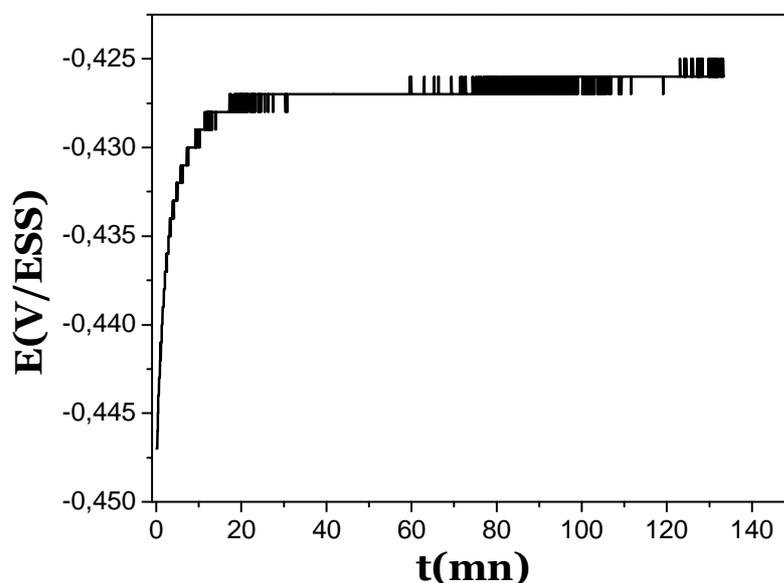


Figure IV.2 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en contact avec un milieu aéré Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl (1mM)

On remarque une évolution du potentiel pendant les premières minutes d'immersion vers des valeurs plus positives. Cette variation indique soit une augmentation du courant partiel cathodique soit une diminution du courant partiel anodique. Dans notre cas, cette variation est due 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. Durant les premières 20 minutes, le potentiel augmente rapidement vers des valeurs plus positives puis tend progressivement vers une valeur limite quasi-stationnaire (≈ -427 mV/ESS). Ce comportement est lié à la prépondérance d'un ralentissement du processus de dissolution ou bien à 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.

Si l'on se réfère au diagramme tension-pH relatif au système Cu / H₂O à 25°C (figure II.2), nous constatons qu'aux valeurs de potentiel enregistrées pour un pH=8, l'électrode de cuivre se trouve dans le domaine de passivité avec formation de l'oxyde Cu₂O. Ce qui sous entend que la thermodynamique ne prévoit pas la corrosion du cuivre dans ces conditions.

Ceci nous a amené à étudier la condition thermodynamique nécessaire à la corrosion.

Sachant que le phénomène de corrosion est dû au déroulement simultané à l'interface électrode /solution de deux réactions d'oxydation du cuivre et de réduction d'oxygène dissous, nous avons procédé au calcul des tensions thermodynamiques correspondantes. En milieu chlorure, le cuivre est susceptible de céder deux électrons en deux étapes successives,

selon les réactions suivantes :



Nous avons donc pris en considération les deux réactions d'oxydation possibles.

Les tensions thermodynamiques d'oxydation du Cu en ions Cu⁺ et Cu²⁺ sont respectivement de la forme :

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} + \frac{RT}{F} \ln a\text{Cu}^+ \quad (\text{IV.19})$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a\text{Cu}^{2+} \quad (\text{IV.20})$$

En prenant les valeurs suivantes pour les tensions standards : $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = -0,134$ V/ESS et $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -0,31$ V/ESS et en assimilant l'activité des ions cuivreux et cuivriques aux concentrations $[\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M, on obtient à la température de 25°C :

$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = -0,494 \text{ V/ESS}$ et $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -0,49 \text{ V/ESS}$.

En ce qui concerne la réduction de l'oxygène dissous, la tension thermodynamique du couple O_2/OH^- est donnée par la relation :

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (\text{IV.21})$$

$E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$: potentiel standard du couple O_2/OH^- ($E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = -0.264 \text{ V/ESS}$)

P_{O_2} : pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$)

Le potentiel thermodynamique du couple O_2/OH^- à température ambiante et à $\text{pH} = 8$ est égal à : $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = -0,250 \text{ V/ESS}$.

Ce calcul nous permet de constater que la condition thermodynamique nécessaire à la corrosion est vérifiée puisque le potentiel du couple O_2/OH^- (réaction cathodique) est supérieur aux potentiels des couples Cu^{2+}/Cu et Cu^+/Cu (réactions anodiques).

IV.2.2 Courbes de polarisation I(E)

Les courbes intensité-potentiel sont tracées en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 1 mV/S en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers les potentiels de plus en plus négatifs ou positifs selon la polarisation, cathodique ou anodique respectivement.

IV.2.2.1 Comportement cathodique du cuivre

IV.2.2.1.1 Influence du temps d'immersion

La figure IV.3a représente la courbe cathodique relative à une électrode de cuivre immobile dans le milieu aéré, $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ en présence de 1 mM NaCl à $\text{pH} = 8$, dès immersion de l'électrode.

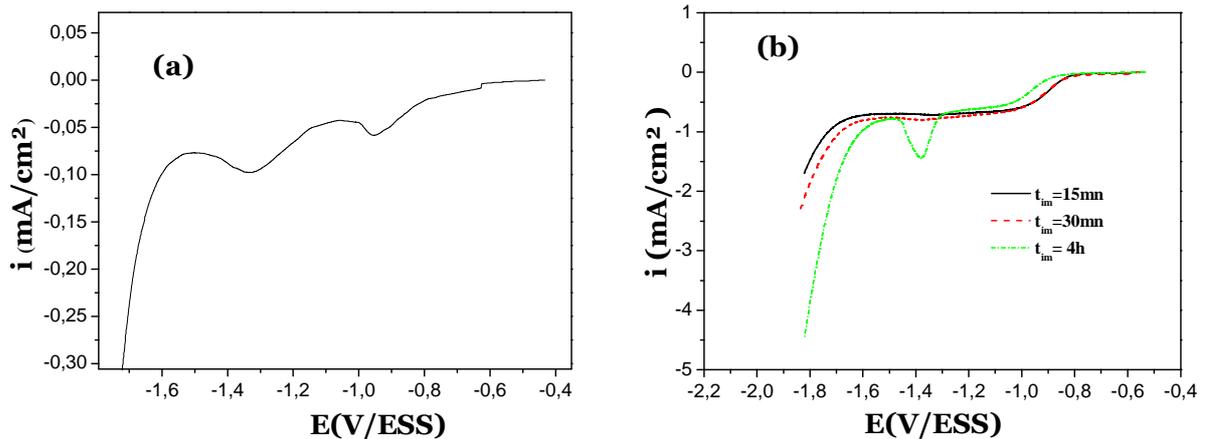


Figure IV.3 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})$ en présence de $\text{NaCl}(1\text{mM})$:
 (a) dès immersion de l'électrode et à $\Omega=0$ tr/mn
 (b) pour différents temps d'immersion et à $\Omega=1000$ tr/mn

La courbe présente deux pics, le premier vers $-0,95$ V/ESS et le second vers $-1,3$ V/ESS.

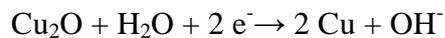
L'examen des travaux de la littérature a montré l'existence de plusieurs hypothèses controversées quant à l'identification du premier pic et ce, particulièrement en milieux chlorures.

En effet, certains auteurs suggèrent la formation d'un oxyde de cuivre natif à l'air qui se développerait éventuellement en solution. Deux hypothèses ont été avancées sur la nature de cet oxyde. Selon certains auteurs [67, 68] 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 répartis de façon non stoechiométrique dans le réseau du cuivre.

D'après d'autres auteurs [69], cet oxyde est un composé de type CuOH ou Cu_2^*O , où Cu^* est un atome de cuivre très réactif distribué au sein d'atomes de cuivre.

Certaines autres équipes [70, 71] l'ont par contre considéré comme étant de la nantokite, CuCl . Cette dernière hypothèse nous paraît peu probable et a d'ailleurs été remise en cause notamment en milieu plus concentré en chlorure en se basant sur le fait que le CuCl ne peut se former aux temps courts. Par ailleurs, ce pic apparaît aux premiers temps d'immersion, se déplace vers des potentiels plus négatifs avec le temps et son intensité augmente légèrement au début puis disparaît au bout d'un certain temps.

Quand au second pic nous avons remarqué que son intensité croît avec le temps d'immersion (figure IV.3b). Les données bibliographiques s'accordent pour l'attribuer à l'oxyde Cu_2O [29, 35] dont la réduction s'effectue selon la réaction suivante :



Nous avons, en outre, relevé une augmentation de l'intensité de ce pic avec l'augmentation de la concentration en Na_2SO_4 (les résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire), ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [35] qui montrent également une sensibilité de ce pic aux valeurs de pH du milieu. Cet effet se traduit par un déplacement du potentiel du pic vers des valeurs plus négatives et une augmentation de son intensité avec l'augmentation du pH.

Toutefois, il est important de signaler que nos conditions expérimentales sont différentes de celles présentées dans la bibliographie [14,35]. On notera également les difficultés d'interprétation et la divergence obtenues par les différentes études de la littérature. Nous avons constaté que dans certains travaux l'étude du comportement du cuivre est présentée par des voltamétries cycliques où la partie anodique est tracée avant la partie cathodique. Or, le passage de l'électrode en oxydation, entraîne une modification importante de la partie cathodique de la courbe.

Par conséquent, il est nécessaire de séparer les deux contributions, en particulier lorsqu'il s'agit des études de corrosion, et ce pour mieux se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode métallique et prendre en compte l'effet des produits de corrosion.

Gomez Becerra [72] explique que les divergences entre les résultats sont essentiellement dues à la complexité des film formés anodiquement, qui se composent d'une superposition de Cu_2O , de CuO et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Une succession de balayages anodiques et cathodiques conduit alors à des courbes de plus en plus complexes où les oxydes formés les uns sur les autres sont caractérisés par diverses propriétés cristallographiques différentes se produisant à des potentiels d'oxydation et de réduction variés.

En résumé, la surface du cuivre immergée dans la solution 0.1M Na_2SO_4 en présence de 1mM en NaCl évolue dans le sens des valeurs croissantes du potentiel, ceci de façon continue avec le temps.

Nos expérimentations ne nous permettent pas de trancher entre l'existence de Cu_xO ou celle de Cu_2O initial. Il faut admettre que les deux hypothèses sont assez voisines et le choix de l'une ou de l'autre ne doit pas entraîner de grosses différences dans les raisonnements

ultérieurs, du fait que ces composés précurseurs semblent finalement d'importance mineure par rapport à l'oxydation qui se forme à la surface du métal pour des temps plus longs.

IV.2.2.1.2 Influence de la vitesse de rotation

Les courbes de polarisation cathodiques relatives à une électrode de cuivre en milieu aéré, 0.1 M Na_2SO_4 en présence de 1 mM en NaCl à pH=8, pour différentes vitesses de rotation sont regroupées sur la figure IV.4. Ces courbes ont été obtenues après un maintien de 20 minutes au potentiel de corrosion.

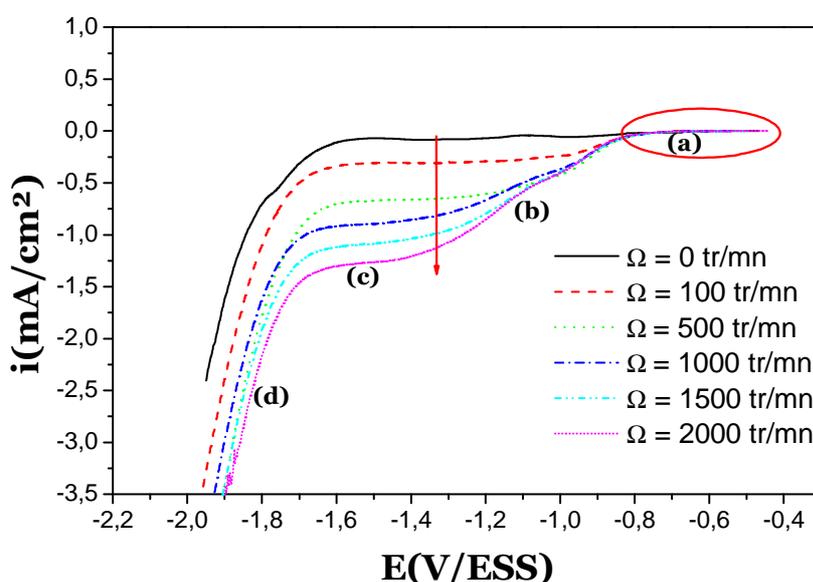


Figure IV.4 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM), à différentes vitesses de rotation

Nous remarquons qu'au voisinage du potentiel libre (zone a), la cinétique est indépendante du transport de matière. Un léger déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques est enregistré avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

Par ailleurs, le palier de diffusion de l'oxygène dissous est bien défini pour toutes les valeurs étudiées de vitesse de rotation puisque les valeurs de courant restent sensiblement constantes dans un large domaine de potentiels, de -1.1 V/ESS à -1.7 V/ESS (zone c). La hauteur du palier de diffusion augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous ; la hauteur du palier correspondrait au courant limite de diffusion.

A fortes polarisations cathodiques (zone d), nous enregistrons une évolution rapide du courant due à la décomposition du solvant avec dégagement de l'hydrogène. Ce comportement est identique à celui enregistré sur une microélectrode de cuivre dans les conditions de la cage tournante [3]. Il est également similaire aux résultats obtenus par Kear et coll. [7] en milieu NaCl 3 %.

Dans un but comparatif et pour une meilleure compréhension des processus interfaciaux, nous avons porté sur la figure IV.5 et le tableau IV.2 les valeurs théoriques et expérimentales de la densité du courant limite pour différentes vitesses de rotation, déterminées comme suit :

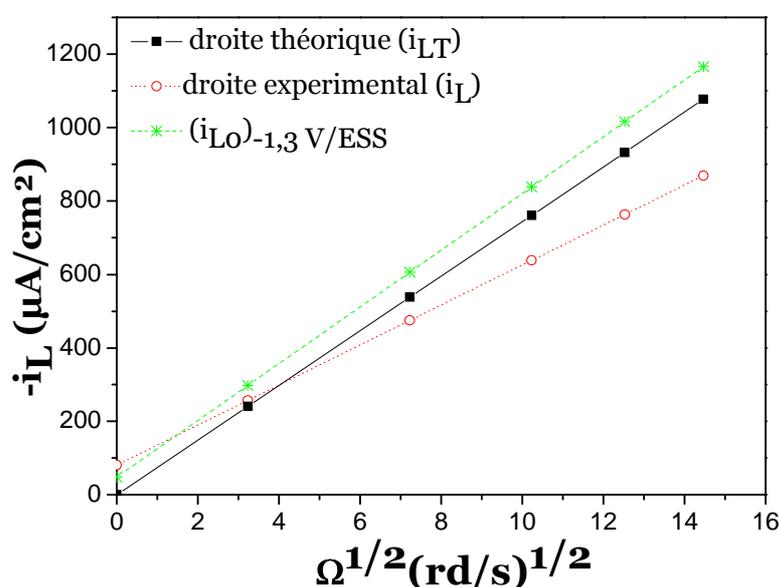


Figure IV.5 : Variation de la valeur de la densité du courant diffusionnel avec la vitesse de rotation. Vérification du critère de Levich.

Les valeurs consignées dans le tableau IV.2 sont :

- La densité du courant limite de diffusion (i_L) relevée au potentiel de -1.4V/ESS , sur les différentes courbes cathodiques de la figure IV.4.
- La densité du courant limite de diffusion (i_{L0}) obtenu après que l'électrode, fraîchement polie, ait été portée directement au potentiel cathodique de -900 mV/ECS .
- La densité du courant limite théorique (i_{LT}), calculée à l'aide de la formule de Levich donnée par l'équation (IV.22) ci-dessous.

$$i_{LT} = 0.62.n..F.C.D^{2/3}v^{-1/6}\Omega^{1/2} \quad (IV.22)$$

avec :

i_{LT} : densité du courant limite ($A.cm^{-2}$)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday (96490 C/mol)

C : concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte ($mol.cm^{-3}$)

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2.s^{-1}$)

v : viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$)

Ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail ($rd.s^{-1}$)

Pour effectuer le calcul de i_{LT} , les valeurs numériques suivantes, tirées de la littérature [73] ont été adoptées : $n=4$; $F=96990 C$; $C=2.10^{-7} mole/cm^3$; $D=2.10^{-5} cm^2/s$ et $v =10^{-2}cm^2/s$

Tableau IV.2 : Comparaison entre les valeurs de courants de diffusion théoriques et expérimentales pour différentes vitesses de rotation

Ω (tr/mn)	E_{corr} (mV/ESS)	I_L ($\mu A/cm^2$)	i_{L0} ($\mu A.cm^{-2}$)	i_{LT} ($\mu A/cm^2$)
0	- 483	48	48	0
100	- 453	280	297	241
500	- 495	493	606	538
1000	- 483	664	838	761
1500	- 495	702	1016	932
2000	- 453	848	1166	1077

A la lumière des résultats obtenus, on constate une bonne concordance entre les valeurs expérimentales (i_{L0} et i_L) et i_{LT} obtenues par l'application de la relation de Levich. Le léger écart observé est vraisemblablement dû au fait que l'application de la relation (IV.22) suppose que la surface de l'électrode est uniformément accessible ; c'est-à-dire que tous les sites du disque sont actifs et ont une activité équivalente pour réduire l'oxygène dissous [74].

Le critère de Levich apparaît donc convenablement vérifié. Ce résultat prouve la nature laminaire du régime hydrodynamique pendant les expériences et le rôle déterminant de diffusion convective dans l'obtention du courant limite, comme en témoigne par ailleurs les valeurs du nombre de Reynolds calculées et consignées dans le tableau IV.1.

Le fait que pour une vitesse de rotation nulle, la droite expérimentale de la figure III.4 ne passe pas par l'origine peut s'expliquer par le développement d'une couche de diffusion

d'épaisseur variable, liée à la non uniformité à la surface de l'électrode du flux d'oxygène par convection naturelle.

Nous faisons remarquer que nos résultats corroborent avec ceux obtenus par Chaal et Coll [3], obtenus sur des électrodes de cuivre de dimension plus petites immergées dans le même milieu en utilisant les conditions de la cage tournante.

Pour la suite de notre étude, nous avons choisi deux vitesses, 100 tr/mn et 1500 tr/mn. Ces dernières assurent un contrôle purement diffusionnel et correspondent à un écoulement laminaire à la surface de l'électrode.

IV.2.2.1.3 Influence de la concentration en chlorure

Dans ce travail, nous sommes également intéressés à l'étude de l'influence de la concentration en chlorure sur le comportement du cuivre en milieu sulfate Na_2SO_4 (0.1M). Pour ce faire, différentes quantités en NaCl ont été ajoutées au milieu d'étude. Les courbes cathodiques obtenues après un maintien de 20 minutes à une vitesse de rotation de 1500 tr/mn au potentiel de corrosion sont regroupées sur la figure IV.6.

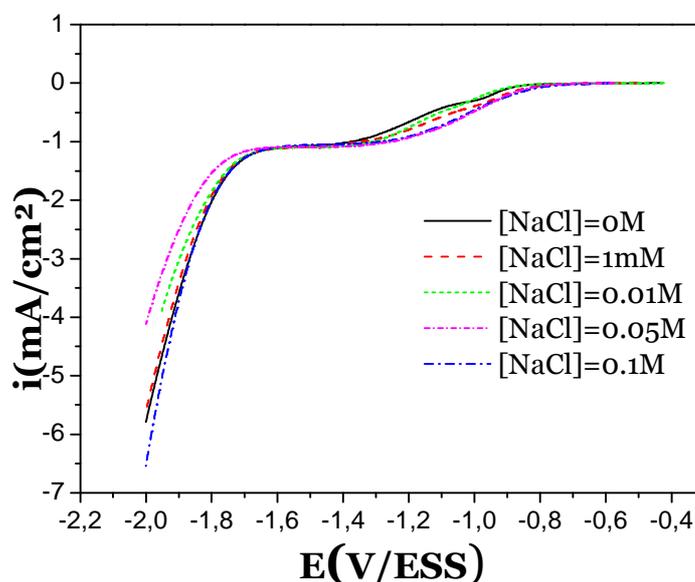


Figure IV.6 : courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans différents milieux après 30mn de maintien au potentiel de corrosion, $\Omega = 1500\text{tr/mn}$

Un comportement similaire à celui enregistré et décrit dans le paragraphe précédent, est

obtenu. On remarque cependant que la modification du milieu par adjonction de différentes quantités en NaCl n'a pas d'influence notable sur les courbes cathodiques enregistrées. Excepté un léger déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodique avec l'augmentation de la concentration en chlorure.

IV.2.2.2 Comportement anodique du cuivre

IV.2.2.2.1 Influence de la vitesse de rotation

Des courbes de polarisations ont été tracées dans le domaine anodique après un temps de maintien de 20 minutes à E_{corr} dans le milieu Na_2SO_4 à 0.1M en présence de 1mM en NaCl et ce pour différentes vitesses de rotation (figure IV.7).

Deux domaines de potentiel peuvent être distingués :

- Au voisinage du potentiel de corrosion, on observe un palier correspondant à de très faibles intensités de courant, de l'ordre de nA, quelque soit la vitesse de rotation appliquée à l'électrode. Par conséquent, il n'y a aucune influence du transport de matière sur la cinétique dans ce domaine de potentiel.
- Au-delà de - 0.3 V/ESS, on remarque une dissolution active du métal caractérisée par une augmentation importante du courant avec l'augmentation du potentiel.

On notera que dans le premier domaine (au voisinage du potentiel de corrosion) l'influence de la vitesse de rotation n'a aucune incidence sur la partie anodique de ces courbes, ce qui nous permet d'affirmer que le courant de corrosion est indépendant du transport de matière dans cette région également.

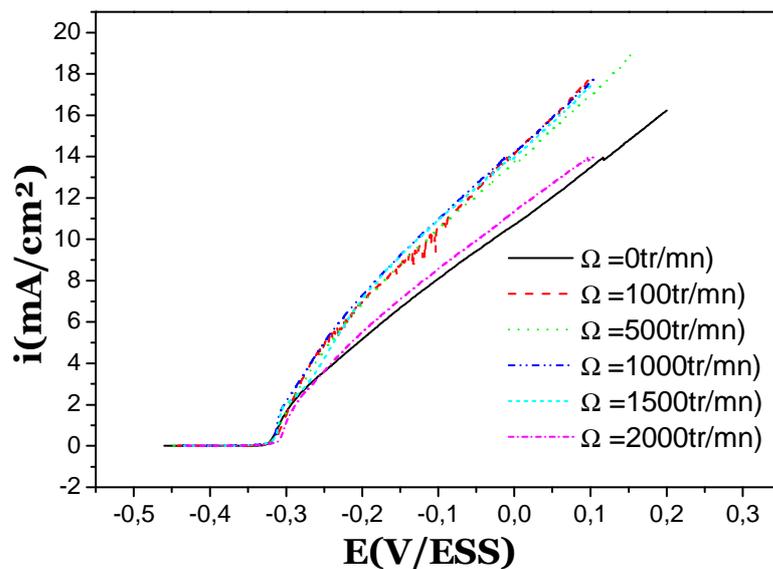


Figure IV.7 : Courbes anodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM), à différentes vitesses de rotation

IV.2.2.2.2 Influence de la concentration en chlorure

Des courbes de polarisation anodiques en présence de différentes concentrations en chlorure ont été également tracées pour le cuivre plongé dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M).

La figure IV.8 représente les résultats obtenus après un maintien de 30 minutes à une vitesse de rotation de 1500 tr/mn au potentiel de corrosion.

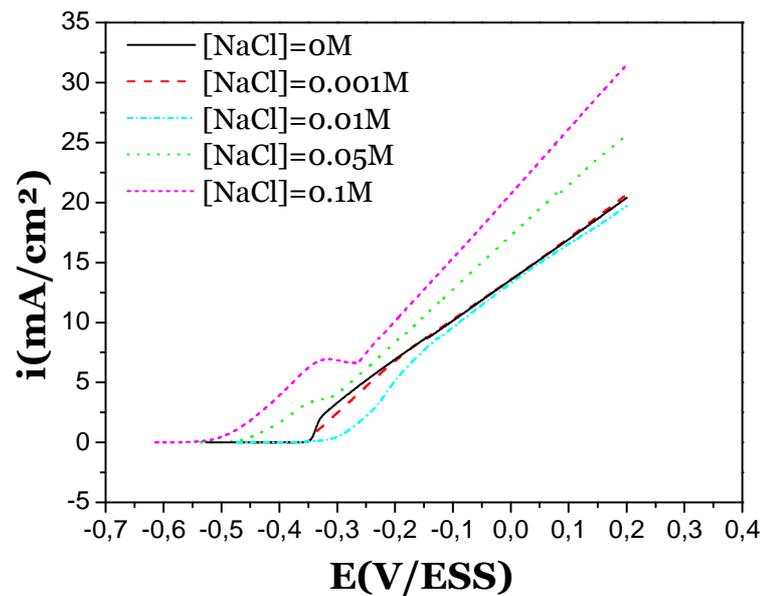


Figure IV.8 : courbes anodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans différents milieux après 30mn de maintien au potentiel de corrosion, $\Omega = 1500\text{tr/mn}$

L'examen de cette figure montre une influence très nette de la concentration en chlorure sur le comportement anodique du cuivre contrairement à ce qui a été enregistré du côté cathodique. Un déplacement très significatif des valeurs de potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques est constaté avec l'augmentation de la concentration en NaCl, qui est vraisemblablement lié à la nature plus corrosive du milieu entraînant ainsi une augmentation du courant de corrosion. Sur la figure IV.9 est rapportée la représentation de Tafel des courbes de polarisation anodique et cathodique correspondante au comportement du cuivre dans ces différents milieux où l'on obtient une meilleure appréciation de l'influence des chlorures sur les courbes enregistrées.

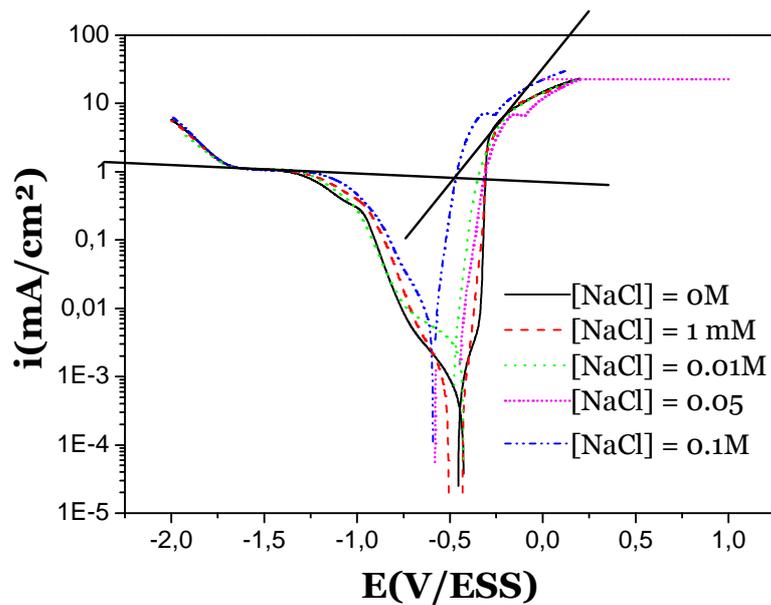


Figure IV.9 : Courbes de Tafel obtenues sur le cuivre après un maintien de 20 mn à 1500 tr/mn au potentiel de corrosion dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) en présence de différentes concentrations en chlorure

IV.2.3 Détermination de la vitesse de corrosion du cuivre à diverses vitesses de rotation et dans différents milieux:

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination des vitesses de corrosion.

Une recherche bibliographique, nous a permis de constater que dans le cas de la corrosion dans le milieu neutre ou voisin de la neutralité, la densité de courant de corrosion peut être considérée égale à la densité de courant limite de diffusion [75,76] dans la mesure où la cinétique est régie par un processus diffusionnel pur.

Compte tenu des résultats obtenus dans cette étude qui montrent que le comportement du cuivre en milieu sulfate est contrôlé par diffusion de l'oxygène dissous, nous avons déterminé de manière très simple la densité de courant de corrosion de notre métal en l'assimilant à celle obtenue sur le palier de diffusion de l'oxygène.

La représentation de Tafel des courbes de polarisation enregistrées sur le cuivre en milieu Na_2SO_4 (0.1M) à 0.1M en présence de 1mM en NaCl et ce pour différentes vitesses de rotation est donnée sur la figure IV.10.

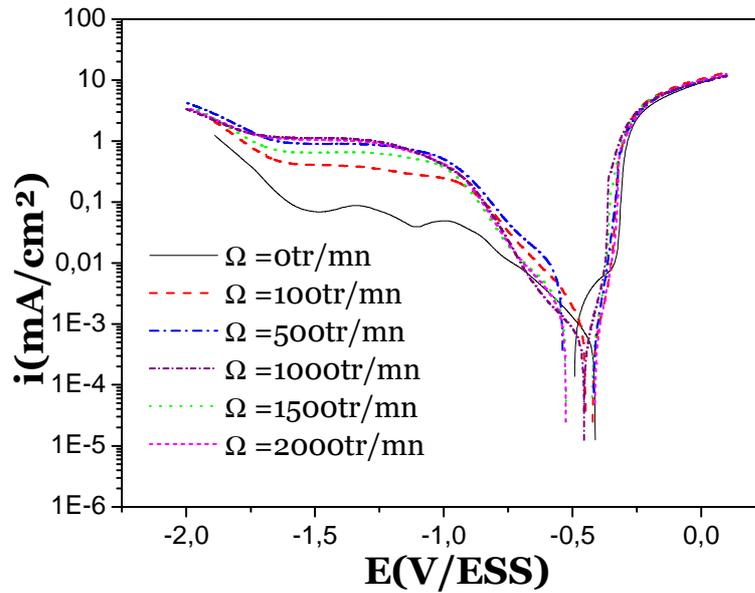


Figure IV.10 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu Na_2SO_4 (0.1 M) + NaCl (1 mM), $\text{pH}=8$, à différentes vitesses de rotation

La vitesse d'attaque v_{corr} , exprimée en épaisseur de matériau dissous par unité de temps, est reliée au courant de corrosion i_{corr} par la relation suivante :

$$v_{\text{corr}} = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (\text{IV.23})$$

où M : masse molaire du métal (g/mol) ;

F : constante de Faraday ($F=96500$ C/mol) ;

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation du métal;

ρ : est la masse spécifique du métal (g/cm^3).

Les valeurs de la vitesse de corrosion du cuivre sont calculées en adoptant les valeurs numériques suivantes : M (Cu) = 63.5 g/mol ; n (Cu) = 2 ; ρ (Cu) = 8.96 g/cm^3 ; $F=96500$ C/mol.

Les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} , de la densité de courant i_{corr} et la vitesse d'attaque du cuivre en milieu Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl (1mM) pour différentes vitesses de rotation et en milieu Na_2SO_4 (0.1M) en présence de différentes concentrations en chlorure sont regroupées dans le tableau IV.3 et IV.4 respectivement

Tableau IV.3 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} à diverses vitesses de rotation dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion

Ω (tr/mn)	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V (mm/an)
0	- 483	48	0,6
100	- 453	280	3,3
500	- 495	493	5,7
1000	- 483	664	7,7
1500	- 495	702	8,2
2000	- 453	848	9,8

Tableau IV.4 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} obtenues en présence de différentes quantités en NaCl pour un temps de maintien de 30 minutes au potentiel de corrosion et à 1500 tr/mn.

Milieux	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V (mm/an)
Na_2SO_4 (0.1M)	- 439	720	8,3
Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM)	- 478	895	10,4
Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (0.01M)	- 472	992	11,5
Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (0.05M)	- 559	1098	12,7
Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (0.1M)	- 591	1170	13,5

L'analyse de ces résultats montre clairement qu'aussi bien les conditions hydrodynamiques que la nature du milieu entraînent une influence sur la vitesse de corrosion de notre métal. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que celle de la concentration en chlorure provoquent une augmentation significative du courant de corrosion.

IV.2.4 Etude de la corrosion du cuivre par mesure d'impédance électrochimique

Pour mieux analyser la cinétique de corrosion du cuivre en milieu sulfate chloruré, nous avons relevé plusieurs tracés de diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion. Les mesures de ces diagrammes sont effectuées en mode potentiostatique et en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points par décade. Les deux représentations de ce type de diagrammes, Nyquist et Bode, seront présentées pour une meilleure exploitation des données.

IV.2.4.1 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédances

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre immergé dans la solution Na_2SO_4 (0.1M) en présence de 1mM en NaCl pour différents temps d'immersion et à une vitesse de rotation de 100 tr/mn sont représentés sur la figure IV.11.

De manière générale, nous constatons que ces diagrammes sont caractérisés, dans le plan de Nyquist (figure IV.11a), par deux boucles capacitives dont le diamètre augmente avec la prolongation du temps d'immersion. Il faut préciser aussi que l'arc du cercle associé aux valeurs expérimentales de la boucle haute fréquence, pour tous les diagrammes obtenus, n'est pas centré sur l'axe des réels. Cette allure, qui reflète une distribution de temps propre au phénomène associé à la boucle, est déjà observée sur plusieurs types d'électrodes recouvertes d'une couche poreuse [77,78]. Il est à noter que ce résultat a déjà été observé par certains auteurs en milieux Na_2SO_4 (0,1 M) et NaCl concentré (0,5 M) [17, 35]. Ces deux boucles sont interprétées classiquement comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge, et aux basses fréquences, une boucle de diffusion-convection liée à la réaction anodique de dissolution du métal. Toutefois, il a été montré dans les travaux de Deslouis et coll. [17, 18]. Qu'à des temps relativement longs (au-delà de 16 heures), les diagrammes d'impédance se réduisent à une seule boucle capacitive attribuée à un contrôle mixte d'activation-diffusion.

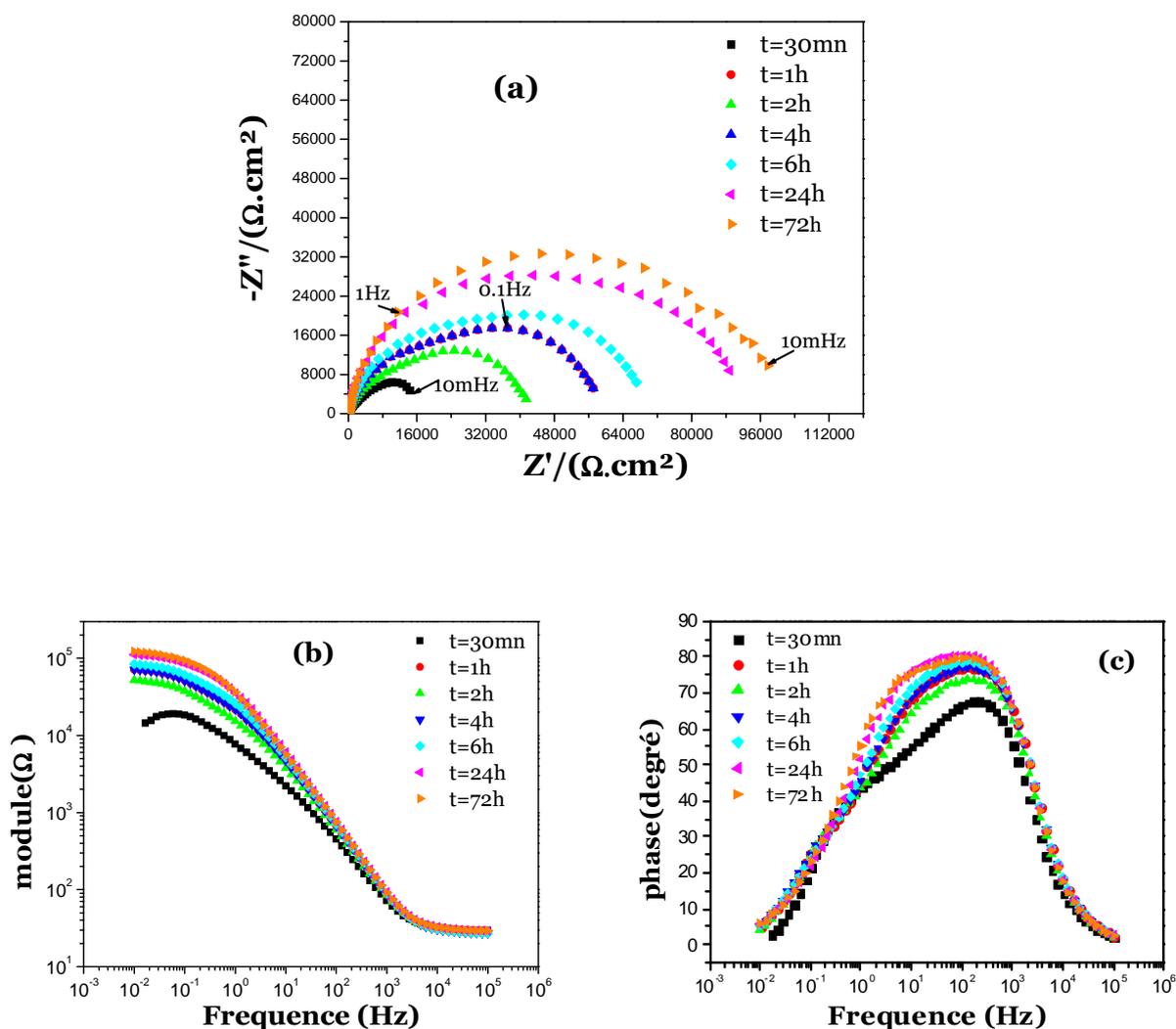


Figure IV.11 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu Na_2SO_4 0.1M + NaCl 1mM pour différents temps d'immersion, $\Omega = 100$ tr/mn et $\text{pH} = 8$.

(a) Représentation de Nyquist
(b) et (c) Représentation de Bode

L'exploitation de ces résultats de mesures d'impédance électrochimique permettent en outre de déterminer certains paramètres cinétiques. Nous nous intéresserons, plus particulièrement dans le cadre de cette étude, à la résistance de polarisation et à la capacité aux hautes fréquences. Nous rappelons ici qu'à haute fréquence, l'intersection des diagrammes d'impédance avec l'axe des réels donne accès à la résistance d'électrolyte R_e qui correspond à la résistance ohmique de la cellule, de l'électrolyte et des conducteurs de courants. A basse fréquence, cette même intersection permet de définir la résistance de polarisation R_p .

Quant à la détermination de la capacité haute fréquence, elle peut être envisagée à partir du calcul de la limite haute fréquence (entre 100 KHz et 100 Hz) de l'impédance d'un circuit RC en parallèle. Cette capacité est égale à la capacité de double couche habituelle dans le cas d'une électrode entièrement active. Lorsqu'un film d'oxyde ou un film d'inhibiteur est formé, la constante diélectrique du milieu au proche voisinage de l'interface décroît, on s'attendrait alors à une décroissance de la capacité haute fréquence. Les valeurs de ces capacités peuvent être déduites à partir des courbes $C_{HF} = f(1/\omega)$ montrées sur la figure IV.12. L'extrapolation de ces courbes à la fréquence infinie ($\omega \rightarrow \infty$), nous permet d'estimer la valeur de la capacité en présence d'un processus d'adsorption à la surface de l'électrode (voir équation IV.24).

$$C_{HF} \rightarrow \frac{1}{Z'' \cdot \omega} \text{ lorsque } \frac{1}{\omega} \rightarrow 0 \quad (\text{IV.24})$$

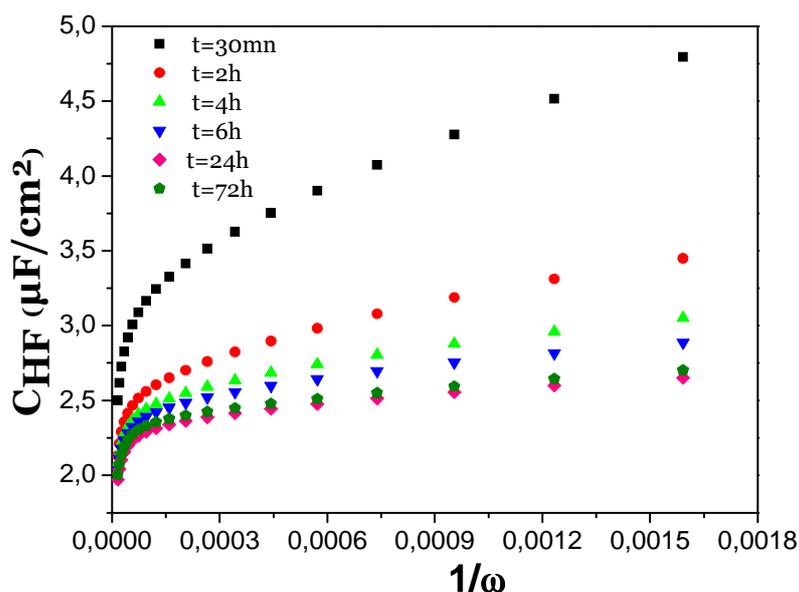


Figure IV.12 : Détermination de la capacité de double couche par la méthode de mesure d'impédance électrochimique en très haute fréquence pour une électrode de cuivre plongée dans un milieu Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl 1mM, $\text{pH} = 8$ à 100 tr/mn, pour différents temps d'immersion.

Les évolutions des paramètres R_p et C_{HF} sont décrites sur la figure IV.13. On remarque que pendant les premières heures d'immersion, les valeurs de la résistance de polarisation augmentent de manière significative avant de tendre vers des valeurs relativement stables

pour des temps d'immersion plus longs. Conjointement à ce phénomène, une évolution décroissante des valeurs de la capacité haute fréquence est obtenue. Ces valeurs, de quelques $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, sont trop faibles pour être assimilées à celles de double couche. Des valeurs de capacité aussi faibles ont déjà été rapportées dans la littérature dans le cas du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,1 M [35] ou en présence de benzotiazole dans NaCl 3% [79]. L'hypothèse relative à la formation d'un film d'oxyde à la surface d'électrode semble être justifiée d'autant plus que l'examen de l'état de surface de l'électrode fait apparaître un dépôt de couleur brune plus ou moins uniforme en fonction du temps d'immersion. D'autre part, la diminution de la capacité peut être liée à l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde formé.

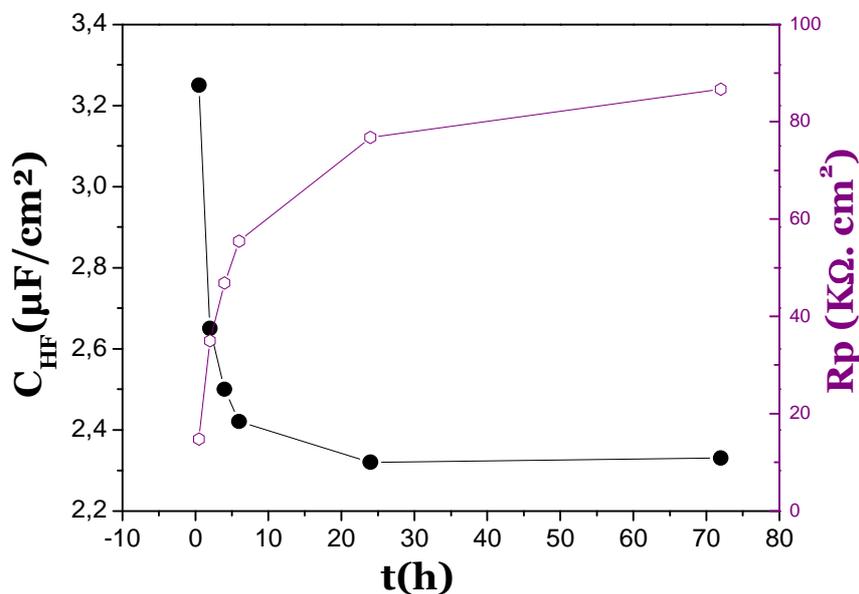


Figure IV.13 : Variation de la résistance de polarisation et de la capacité haute fréquence avec le temps d'immersion

Cette épaisseur peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\delta = \varepsilon_0 \varepsilon \left(\frac{S}{C_{HF}} \right) \quad (\text{IV.25})$$

où S est la surface d'électrode ($S= 0,5 \text{ cm}^2$), ε la constante diélectrique de l'oxyde et ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0= 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$). Si l'on prend comme valeur de ε celle correspondant à l'oxyde de cuivre Cu_2O , à savoir 8 [80], l'épaisseur de la couche d'oxyde calculée est de l'ordre de quelques nanomètres (figure IV.14)

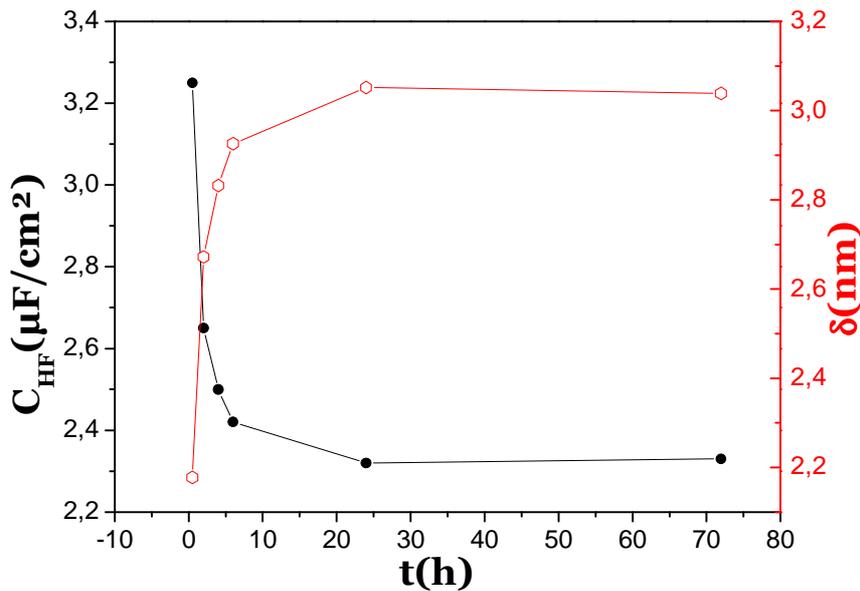


Figure IV.14 : La variation de l'épaisseur du film d'oxyde formé sur le cuivre et de la capacité haute fréquence avec le temps d'immersion.

En réalité, lorsque l'on réalise des mesures d'impédance électrochimique avec des métaux ou alliages recouverts d'un film d'oxyde, une difficulté majeure est d'extraire la capacité de l'oxyde C_f à partir des données haute-fréquence. En effet, un comportement CPE (Constant Phase Element, en anglais ; élément à angle de phase constant, en français) et non pas purement capacitif est souvent observé dans la gamme haute-fréquence. Afin d'obtenir une valeur réaliste pour C_f et ainsi pour l'épaisseur du film d'oxyde δ l'origine du comportement CPE doit être trouvée.

IV.2.4.2 Introduction et définition du CPE

IV.2.4.2.1 Origines d'un comportement CPE : distributions 2-D et 3-D

Afin d'obtenir une valeur réaliste pour la capacité de film d'oxyde, l'origine du comportement CPE doit être trouvée. Récemment, certains auteurs ont montré qu'une dispersion en fréquence conduisant à un comportement CPE peut être attribuée à une distribution de constante de temps soit le long de la surface d'électrode (distribution radiale notée 2-D) soit le long de l'axe normal à la surface d'électrode (distribution normale notée 3-D) [81]. Une distribution 2-D peut provenir d'hétérogénéités de surface telles que les joints de grains, les plans cristallins ou d'autres variations de propriétés de surface. Les distributions non uniformes de potentiel et de courant induites par la géométrie d'électrode sont également des

cas de distributions 2-D. Une distribution 3-D, quant à elle, peut provenir d'une rugosité de surface, d'une géométrie fractale, d'une porosité ou encore d'une variation de conductivité au sein de la couche d'oxyde.

Une distribution 2-D peut être distinguée d'une distribution 3-D grâce à des mesures d'impédance électrochimique locale (LEIS) réalisées en différentes positions sur la surface d'électrode à l'échelle de la sonde LEIS. Ainsi, lorsque les diagrammes d'impédance locale ne montrent pas de comportement CPE contrairement aux diagrammes d'impédance globale, l'origine du CPE global est une distribution radiale 2-D. Quand à la fois les diagrammes d'impédance globale et locale révèlent un comportement CPE, l'explication vraisemblable du CPE est une distribution normale 3-D. Enfin, quand les diagrammes d'impédance locale montrent un comportement CPE avec des coefficients Q et n variant le long de la surface d'électrode, alors le comportement CPE global provient de distributions 2-D et 3-D combinées.

IV.2.4.2.2 Détermination de la capacité équivalente

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE.

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions de l'impédance d'un CPE dont celle de Brug et coll. [82]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (IV.26)$$

où Q est exprimé en $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ et n un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist.

Parfois, l'utilisation d'un CPE, s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et n qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre n est extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si n est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante : le tracé

du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z'' (2\pi f)^n} \quad (IV.27)$$

n représente l'intensité du comportement CPE, f la fréquence et Z'' la partie imaginaire du spectre. Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de n . L'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE [15, 82-85].

Quand $0 < n < 1$, on parle de capacité équivalente qui peut être calculée selon Brug et al. [91] par la relation suivante :

$$C_{eq} = Q^{1/n} R_e^{(1-n)/n} \quad (IV.28)$$

Où R_e représente la résistance de l'électrolyte déterminée à partir de la limite haute fréquence sur les diagrammes d'impédance électrochimique.

L'exploitation des mesures d'impédance représentées sur la figure IV.11 correspondant à différents temps d'immersion dans le milieu d'étude a été réalisée dans le but de déterminer les valeurs des capacités équivalentes et de les comparer à celle calculée par l'équation (IV.24).

Dans un premier temps, les valeurs absolues des parties imaginaires des impédances $|Z''|$ ont été tracées en fonction de la fréquence f en coordonnées logarithmiques (Figure IV.15a).

Les courbes obtenues sont des droites de pente variant entre 0,86 et 0,9 dans le domaine haute fréquence. On peut par conséquent conclure qu'un comportement CPE global est observé puisque n est inférieur à 1.

Ainsi, dans un deuxième temps en injectant les valeurs de n , déterminées précédemment, dans l'équation (IV.27), les valeurs de Q ont pu être estimées graphiquement (figure IV.15b) puis utilisées dans l'équation (IV.28), pour la détermination de C_{eq} .

L'évolution de la capacité équivalente ainsi calculée est représentée sur la figure IV.16 où nous rappelons également celle obtenue par l'équation (IV.24).

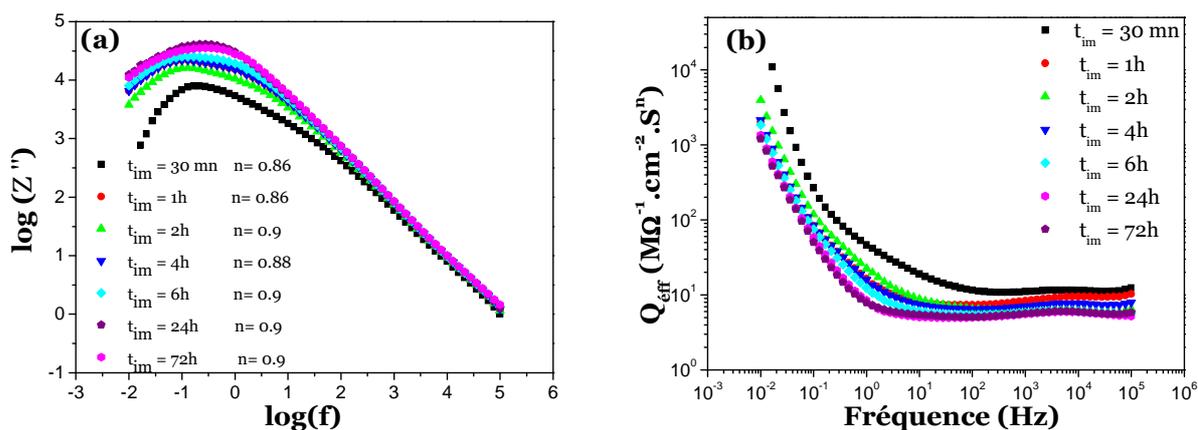


Figure IV.15 : Courbes permettant la détermination des paramètres du CPE

(a) $\log(Z'')$ en fonction de $\log(f)$
 (b) Q_{eff} en fonction de la fréquence

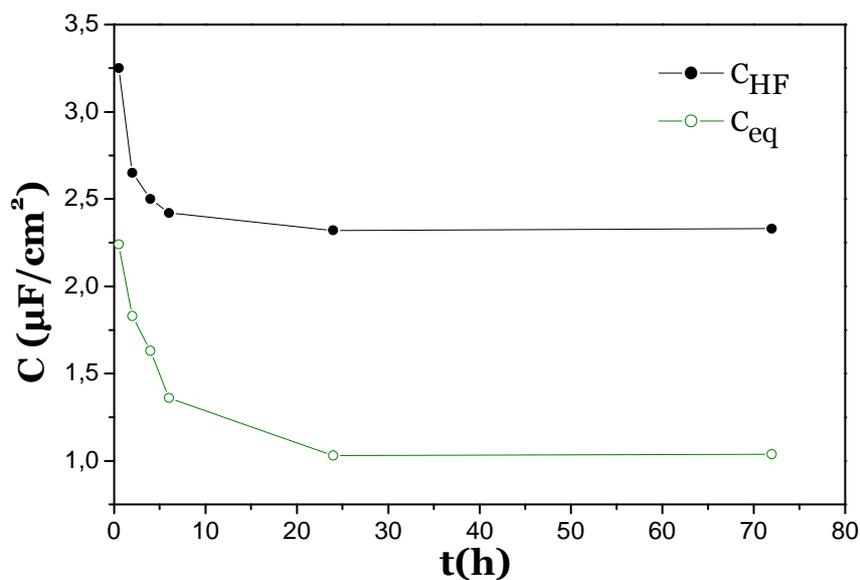
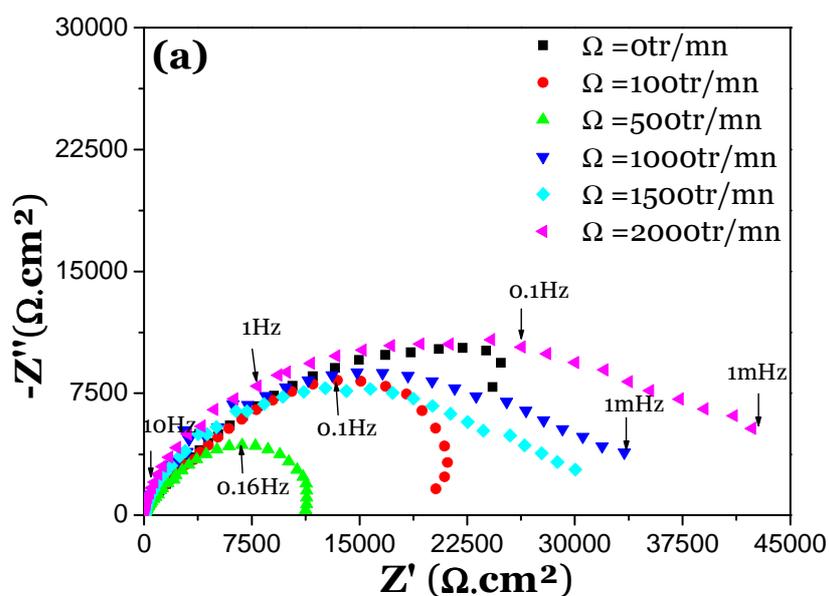


Figure IV.16 : Evolution de des capacités équivalente et haute fréquence en fonction du temps d'immersion de l'électrode de cuivre dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM), $\text{pH} = 8$ à 100 tr/mn.

L'analyse de ces résultats montre une bonne concordance entre les deux méthodes de détermination de la capacité dans le domaine haute fréquence. En effet, une allure similaire et un écart ne dépassant pas un facteur 2,5 sont enregistrés. Cependant, ce comportement CPE ne peut être attribué à une distribution précise de constantes de temps. Des mesures d'impédance électrochimiques locales sont indispensables pour faire la distinction entre des systèmes qui présentent une distribution radiale 2-D et ceux présentant une distribution normale 3-D.

IV.2.4.3 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédances

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre immergé pendant 30 minutes dans la solution Na_2SO_4 (0.1 M) en présence de 1 mM en NaCl pour différents vitesses de rotation sont représentés sur la figure IV.17.



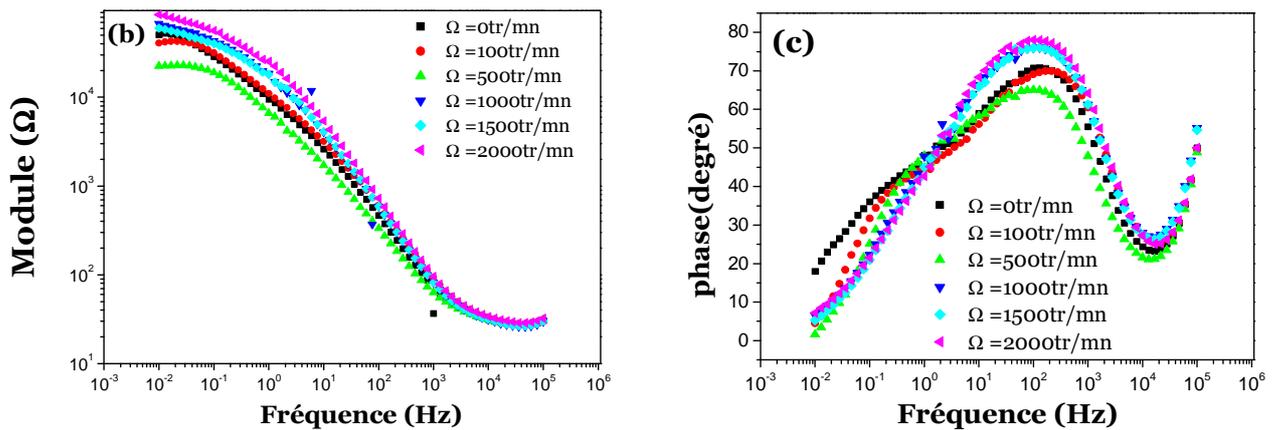


Figure IV.17 : Diagrammes d'impédance tracé au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu Na_2SO_4 0.1M + NaCl 1mM pour différents temps d'immersion, $\Omega = 100$ tr/mn et $\text{pH} = 8$.

(a) Représentation de Nyquist
(b) Et (c) Représentation de Bode

Globalement, l'allure de ces diagrammes est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent. Deux boucles capacitives assez mal découplées sont enregistrées. Une évolution aléatoire est obtenue en fonction de la vitesse de rotation alors que l'on devrait s'attendre à une diminution de la résistance de polarisation en fonction de ce paramètre qui est en relation avec l'hydrodynamique et qui devrait freiner, à priori, la formation du film d'oxyde au fur et à mesure que Ω croît.

La figure IV.18 représente la variation de la capacité haute fréquence calculée à partir de l'équation IV.24 en fonction du temps d'immersion pour deux vitesses de rotation de l'électrode.

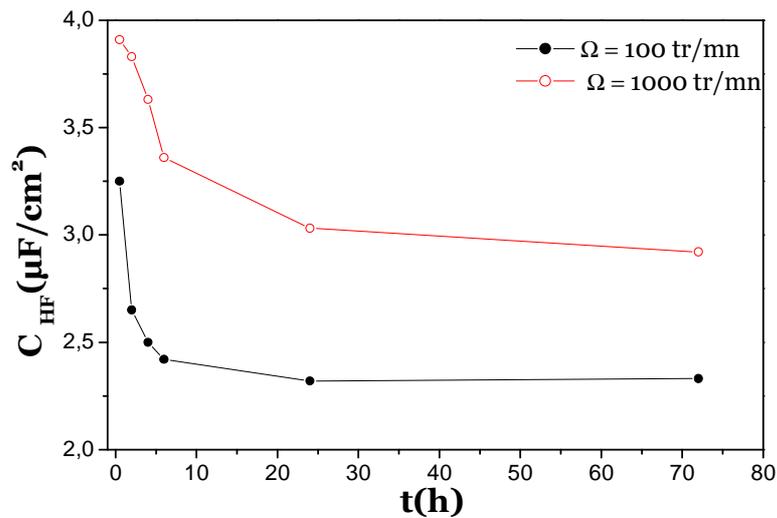


Figure IV.18 : Evolution de la capacité haute fréquence en fonction du temps d'immersion, pour deux vitesses d'agitation différentes.

L'influence de l'hydrodynamique sur les valeurs de capacité calculées est très nette. Une augmentation de ces capacités est enregistrée pour des vitesses de rotation plus fortes, ce qui induit une diminution de l'épaisseur du film d'oxyde formé au cours du temps.

Le même calcul que décrit précédemment a été suivi et développé pour la détermination de la capacité équivalente comprenant les différents étapes intermédiaires permettant d'abord d'extraire n et Q . Par souci de simplification, nous ne présenterons désormais que les résultats finals d'obtention des capacités équivalentes.

Sur la figure IV.19 ont été rapportées les variations des valeurs de capacités C_{HF} et C_{eq} calculées par les deux méthodes décrites ci-dessus. Un écart est observé entre les deux courbes tracées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la formule de Brug, C_{eq} , où une évolution logique des valeurs est enregistrée compte tenu du fait que la croissance du film d'oxyde dépend étroitement des conditions de l'hydrodynamique. Il est cependant important de souligner que l'ordre de grandeur de ces valeurs calculées différemment demeure assez proche (au maximum un facteur 2,5 est obtenu).

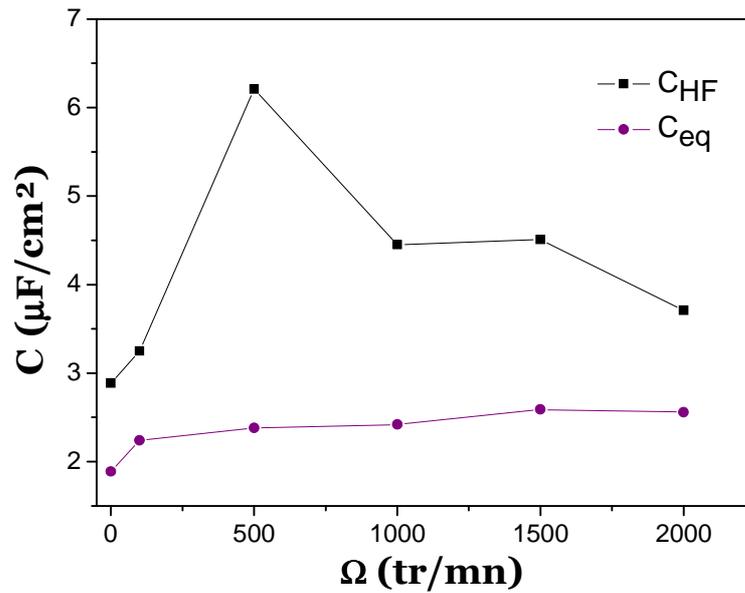


Figure IV.19 : Variation de la capacité en fonction de la vitesse d'agitation de l'électrode après 30mn de maintien dans le milieu d'étude.

IV.2.4.4 Influence de la concentration en chlorure

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre immergé pendant 30 minutes dans la solution Na_2SO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations en NaCl sont représentés sur la figure IV.20.

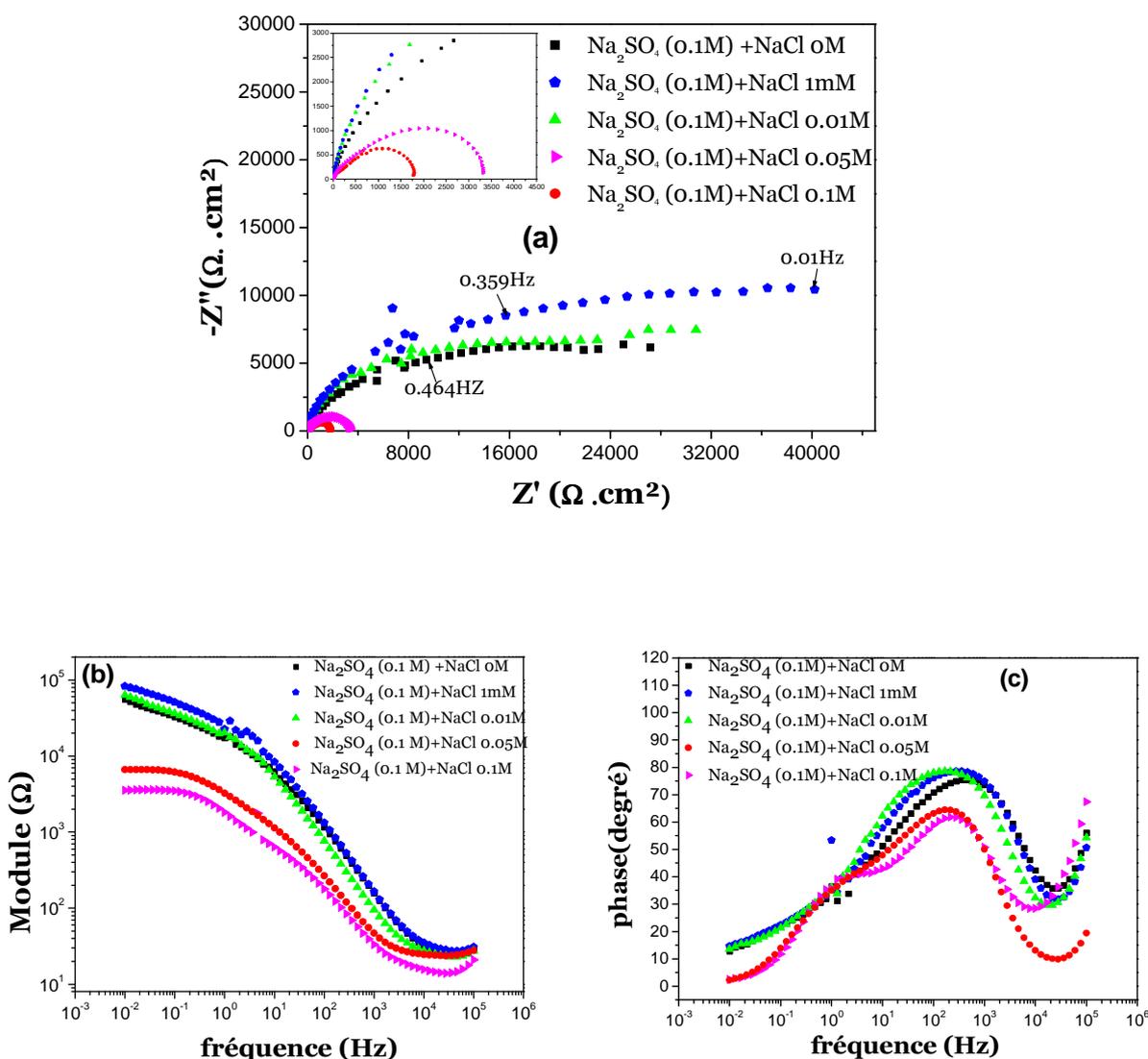


Figure IV.20 : Diagrammes d'impédance tracé au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu Na_2SO_4 0.1M + NaCl 1mM pour différents temps d'immersion, $\Omega = 100$ tr/mn et $\text{pH} = 8$.

(a) Représentation de Nyquist
(b) Et (c) Représentation de Bode

Ces diagrammes sont caractérisés par deux constantes de temps quelque soit la quantité en NaCl ajoutée. Un effet très net est observé pour des concentrations élevées en chlorure notamment sur les boucles capacitives données par la représentation de Nyquist (figure IV.20a). Ceci se traduit par une diminution importante des valeurs de la résistance de polarisation pour des valeurs de $[\text{NaCl}] > 0,01$ M. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par les courbes de polarisation où l'on a confirmé un effet néfaste des ions chlorure sur le cuivre favorisant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion.

La figure IV.21 regroupe les résultats de la variation des valeurs de la capacité interfaciale déterminées par les deux méthodes de calcul présentées auparavant, en l'occurrence C_{HF} et C_{eq} , en fonction de la concentration en chlorure. Sur la même figure nous avons également rapporté l'évolution des valeurs de potentiels de corrosion correspondants.

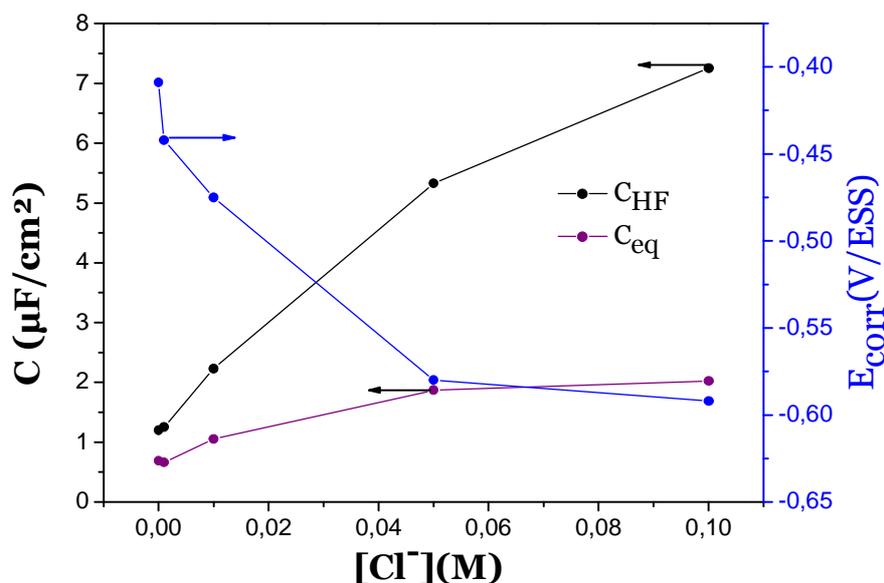


Figure IV.21 : Variation de la capacité haute fréquence, de la capacité équivalente et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en NaCl.

Il ressort de l'analyse de ces résultats, qu'une augmentation de la concentration en chlorure induit une augmentation des valeurs de la capacité, plus particulièrement dans le cas où elles sont calculées à partir de l'équation IV.24. Ce comportement se reflète par une diminution de l'épaisseur des couches d'oxydes formées spontanément au contact du milieu environnant. Par ailleurs, nous confirmons le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques lorsque le milieu devient de plus en plus riche en chlorure.

IV.3 Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré en présence du tensioactif

Afin de lutter contre la corrosion localisée du cuivre provoquée par un écoulement fort, de nombreux moyens, très différents et parfois complémentaires, peuvent être mis en œuvre.

Les inhibiteurs constituent une méthode de plus en plus utilisée pour protéger contre toute forme de dégradation du métal. Elle consiste à utiliser des substances chimiques, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations dans un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper par adsorption la corrosion du métal.

La recherche dans ce domaine a connu une très large expansion au cours des dernières années, elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables. L'idée d'introduire dans un milieu soumis à un écoulement turbulent des composés tensioactifs présentant la capacité de réduire à la fois le frottement hydrodynamique et le phénomène d'érosion-corrosion des métaux n'a été que récemment abordée dans les travaux de la littérature [29, 59, 65]. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants bien que les mécanismes d'action de ces composés n'ont pas été entièrement élucidés.

Nous nous proposons, dans cette partie du travail, d'étudier le rôle d'une solution de tensioactif réductrice de frottement hydrodynamique vis-à-vis du comportement du cuivre en milieu sulfate chloruré. Il s'agit d'un composé appartenant à la famille des ammoniums quaternaires, cetyltriméthyl ammonium chloride ($C_{16}TAC$) combiné à un contre-ion approprié, salicylate de sodium ($NaSal$). Il ne sera présenté ici que les résultats obtenus avec le système $NaSal$ 12.5 mM/ $C_{16}TAC$ 5mM, noté par simplification, C.R.F.H. Ainsi, la forme cylindrique des micelles obtenues avec cette gamme de concentrations et qui est responsable du phénomène de réduction de frottement est confirmée d'après les résultats de la littérature [29,59S]. Par ailleurs, le rapport de concentration en tensioactif /contre-ion (ϵ), de l'ordre de 2,5 est satisfaisant pour atteindre une bonne efficacité de réduction de frottement.

Le but recherché dans ce travail est de tester l'effet inhibiteur de ce composé de manière à pouvoir mettre en évidence l'effet de synergie que pourrait apporté de tels composés en associant l'effet inhibiteur de corrosion métallique à celui de réducteur du frottement hydrodynamique. Cependant, avant d'entamer cette étude, il fallait s'assurer que le choix du milieu d'étude (Na_2SO_4 0.1 M + $NaCl$ 1mM) n'altérerait pas les propriétés viscoélastiques du

système NaSal/C₁₆TAC responsables du phénomène de réduction de frottement. Pour ce faire, l'étude du transport de matière de ce système est indispensable.

IV.3.1 Etude du transport de matière dans la solution de tensioactif par réduction de l'oxygène dissous

Pour des raisons que nous avons évoquées ci-dessus, les concentrations utilisées pour la caractérisation de notre solution d'étude sont égales à 5 mM en C₁₆TAC et 12.5 mM en contre-ion (NaSal). Ce système présente donc un rapport en concentration de contre-ion/tensioactif, ϵ , égale à 2,5.

Les résultats obtenus par la mesure du courant limite de réduction de l'oxygène, en fonction de la vitesse de rotation sont illustrés sur les figures (IV.22a) et (IV.22b) respectivement. Le potentiel imposé est de l'ordre de -1.3 V/ESS, ce qui correspond aux conditions du palier de diffusion pour la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre.

Sur un large domaine de vitesse de rotation et en absence de tensioactif, les valeurs de la densité de courant limite de diffusion en fonction de $\Omega^{1/2}$ se placent sur une droite dans tout le domaine de vitesse exploré (Figure IV.22). Ces données suivent bien la relation de Levich.

Notons cependant qu'il existe une faible valeur positive de l'ordonnée à l'origine qui pourrait correspondre à un courant non diffusionnel dû au dégagement d'hydrogène.

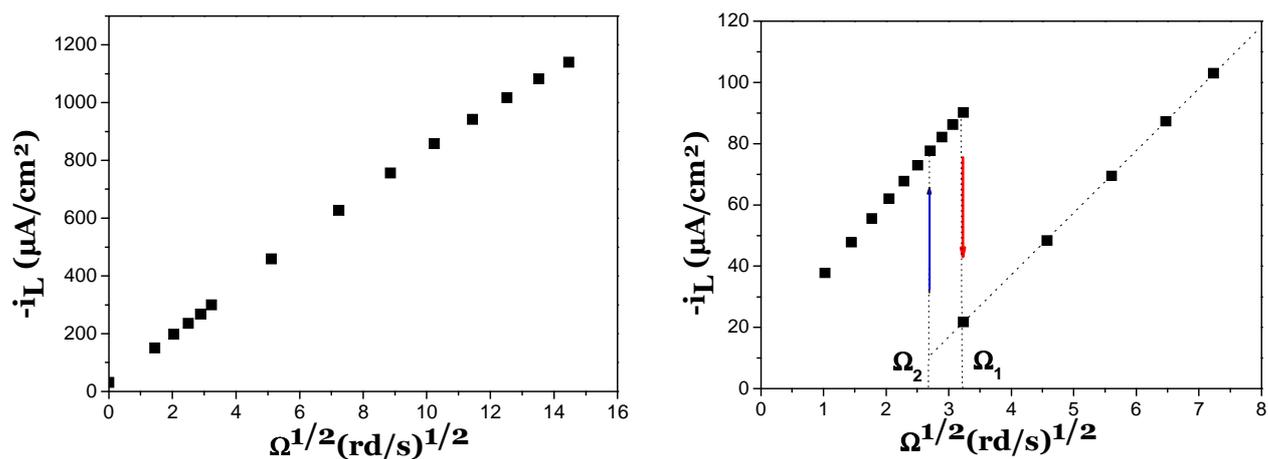


Figure IV.22 : Tracé de Levich propre à la réduction de l'oxygène dissous sur une électrode à disque tournant en cuivre dans un milieu :

(a) : en absence du tensioactif (Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM))

(b) : en présence du tensioactif (Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM) + NaSal 12.5mM + C₁₆TAC (5mM))

L'ajout du tensioactif à la solution provoque une diminution de la densité de courant de diffusion à une vitesse de rotation donnée, ce qui s'explique par la légère augmentation de la viscosité et donc une diminution concomitante du coefficient de diffusion.

Dans ce cas, on observe également pour une valeur critique Ω_1 (égale à 100 tr/mn), une chute brutale du courant avec l'apparition d'instabilités. En augmentant la vitesse au delà de Ω_1 , le courant moyen croît avec une loi analogue à celle du courant stationnaire (courbe en pointillée, figure IV.22b), avec néanmoins des valeurs plus faibles que celles correspondant à l'extrapolation de la loi de Levich. Si, à partir du régime d'instabilités, on fait décroître la vitesse de rotation, on trouve une valeur critique Ω_2 (égale à 70 tr/mn) inférieure à Ω_1 pour laquelle se produit la transition régime instationnaire-régime stationnaire : on décrit alors un cycle d'hystérésis. Ce comportement est caractéristique des solutions viscoélastiques, connues pour être réductrices de frottement hydrodynamique. L'explication donnée est attribuée à l'alignement des micelles formées par le tensioactif sous forme de bâtonnets suivant les lignes de courant de l'écoulement puis à leur rupture.

Ainsi, le caractère viscoélastique de notre composé est bien vérifié et peut justifier une certaine capacité à réduire le flottement hydrodynamique. Nous allons dans ce qui suit présenter les résultats obtenus sur les tests effectués sur la corrosion du cuivre.

IV.3.2 Allures des courbes courant-tension (I-E)

Ces mesures ont été effectuées selon un mode identique à celui décrit en absence du tensioactif (paragraphe IV.2.2).

Nous présentons sur la figure IV.23 les courbes de polarisation obtenues avec et sans le C.R.F.H après un temps de maintien de 20 minutes au potentiel de corrosion pour une vitesse de rotation de 100 tr/mn. On y constate que l'adjonction dans le milieu du C.R.F.H déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. On remarque du côté cathodique (figure IV.23a) qu'en présence du tensioactif, le palier de réduction de l'oxygène dissous s'étale dans un domaine de potentiel légèrement plus étroit et que sa hauteur est moins importante qu'en absence du tensioactif. Par ailleurs, il est clair que les valeurs du courant diminuent en présence du C.R.F.H, ce comportement semble être encore prononcé du côté anodique comme en témoigne la figure IV.23b.

Un effet inhibiteur est par conséquent apporté par l'adjonction dans le milieu d'étude du C.R.F.H sélectionné.

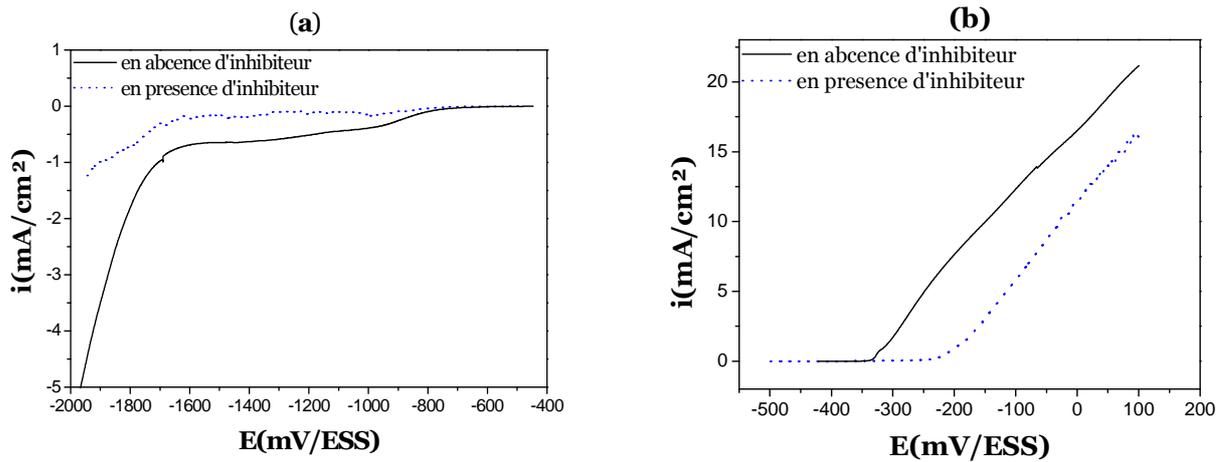


Figure VI.23 : Courbes de polarisation relatives à une électrode de cuivre obtenues à 100 tr/mn dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl (1mM) avec et sans C.R.F.H (5mM C_{16}TAC + 12.5 mM NaSal) après 20 minutes d'immersion préalable au potentiel de corrosion :
 (a) branches cathodiques ; (b) branches anodiques

L'exploitation des mesures de polarisation effectuées à différentes vitesses de rotation a permis d'extraire certains paramètres tels que le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité de courant de corrosion i_{corr} et la vitesse d'attaque du cuivre dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl (0,1 M). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau IV.5 où nous avons rappelé celles obtenus en absence du tensioactif et également rapporté les valeurs du pourcentage d'efficacité d'inhibition η (%) calculé par la relation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} 100 \quad \text{IV.30}$$

où i'_{corr} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion avec et sans C.R.F.H.

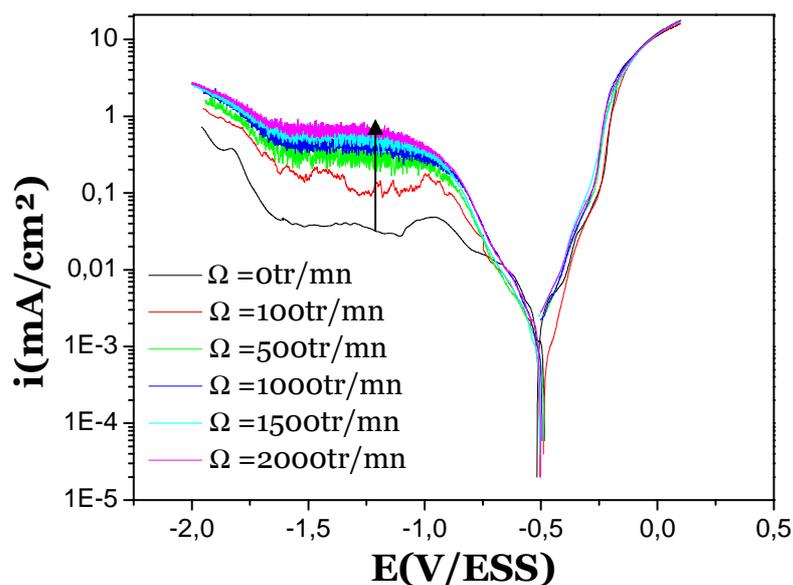


Figure IV.24 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu Na_2SO_4 (0.1 M) + NaCl (1 mM) en présence du tensioactif (5mM C_{16}TAC + 12.5 mM NaSal), $\text{pH}=8$, à différentes vitesses de rotation.

Tableau IV.5 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} à diverses vitesses de rotation dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM) pour un temps d'immersion de 20 minutes.

Ω (tr/mn)	Sans inhibiteur			Avec inhibiteur			η (%)
	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mm/an)	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mm/an)	
0	-483	48	0,6	-481	30	0,3	38
100	-453	280	3,3	-450	83	1,0	70
500	-495	493	5,7	-493	184	2,1	63
1000	-483	664	7,7	-481	311	3,6	53
1500	-495	702	8,2	-494	371	4,3	47
2000	-453	848	9,8	-455	503	5,8	41

L'examen de ce tableau conduit aux observations suivantes :

- L'adjonction du tensioactif associé au contre - ion dans le milieu considéré présente un effet inhibiteur qui se traduit par une diminution du courant de corrosion et par conséquent de la vitesse de corrosion.

- Pour des temps d'immersion relativement courts, la meilleure efficacité d'inhibition obtenue, d'environ 70 %, a été enregistré pour une vitesse de rotation de 100 tr/min.

IV.3.3 Mesures d'impédance électrochimique

Pour approfondir cette étude, nous avons tracé des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist. La figure IV.25b représente les spectres obtenus au potentiel de corrosion sur le cuivre dans le milieu sulfate chloruré (0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM NaCl) en présence du C.R.F.H pour différents temps d'immersion en maintenant l'électrode à une vitesse de rotation de 100 tr/mn. Les résultats obtenus en absence du tensioactif sont rappelés sur la figure IV.25a

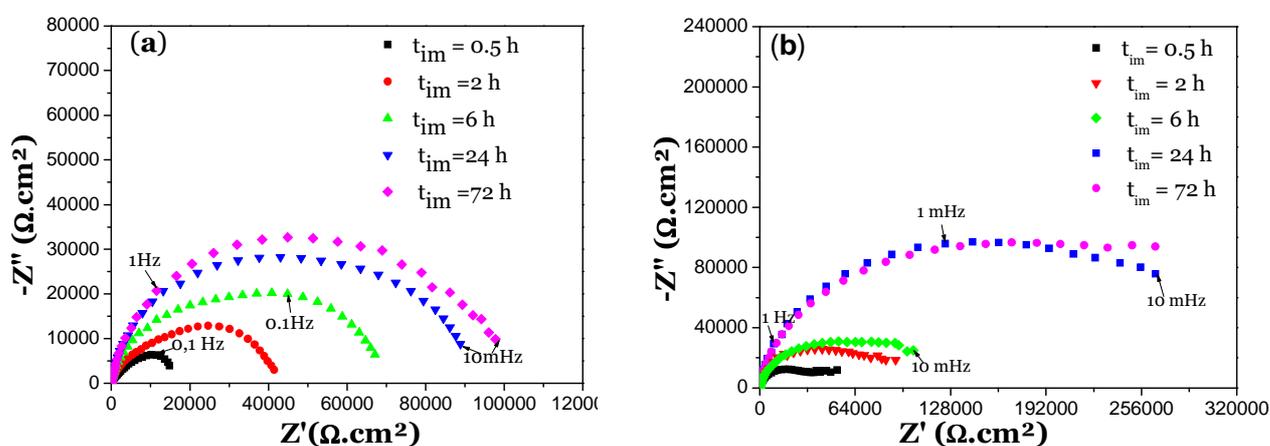


Figure IV.25 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl 1mM ; (a) sans tensioactif et (b) en présence de 5mM C_{16}TAC + NaSal 12.5mM pour différents temps d'immersion à 100 tr/mn et $\text{pH} = 8$.

En présence du tensioactif dans le milieu d'étude, l'allure des diagrammes est globalement identique avec toutefois des paramètres cinétiques différents plus particulièrement concernant la résistance de polarisation qui devient plus importante en fonction du temps d'immersion. L'évolution de ce paramètre est révélatrice de l'effet inhibiteur exercé par notre produit, qui traduit une réduction significative de la vitesse de corrosion du métal. L'examen de l'état de surface des électrodes confirment les résultats obtenus et montrent des surfaces exemptes de produits de corrosion. Quant aux valeurs de la capacité haute fréquence déterminées à partir de l'équation IV.24, elles sont relativement proches (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Résistances de polarisation et capacités interfaciales ajustés à partir des diagrammes d'impédances électrochimique relevés au potentiel de corrosion à une vitesse de rotation de 100 tr/mn, pour différents temps d'immersion, milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM), sans et avec inhibiteur.

t (h)	Sans inhibiteur		Avec inhibiteur	
	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{HF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{HF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0.5	15	3,2	30	3,8
2	35	2,6	58	3,2
6	55	2,4	65	3,0
24	77	2,3	210	2,5

IV.3.4 Conclusion

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre a montré que le phénomène de corrosion du cuivre est un phénomène complexe contrôlé par la diffusion de l'oxygène dissous. L'estimation de la vitesse de corrosion est fonction des conditions hydrodynamique appliquées, du temps d'immersion et du milieu d'étude.

Plusieurs méthodes ont été testées afin de déterminer la capacité interfaciale à partir des données d'impédance électrochimique. Un comportement CPE a été mis en évidence sur les couches d'oxydes de cuivre relativement minces.

L'adjonction dans le milieu d'un tensioactif possédant un comportement viscoélastique caractéristique des composés réducteurs de frottement hydrodynamique révèle une tendance significative à la protection du métal vis-à-vis de la corrosion. Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que la protection du métal se fait dans le temps ce qui laisse penser à la présence de phénomène d'adsorption assez lent sur la surface de l'électrode.

Chapitre V

**Comportement du cuivre recouvert d'un film
d'oxyde préformé par polarisation anodique en
absence et en présence d'un tensioactif cationique**

Chapitre V

Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé par polarisation anodique en absence et en présence d'un tensioactif cationique

Ce chapitre est consacré à l'étude de comportement électrochimique du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préalablement formé sur la surface de l'électrode à disque tournant dans le milieu Na_2SO_4 0.1M contaminé par une faible quantité en chlorure (1mM en NaCl) et ce, en absence et en présence d'un tensioactif cationique et plus particulièrement d'un C.R.F.H.

Cette étude est basée sur un travail qui a été effectué très récemment dans les conditions de la cage tournante [3,29]. Des éléments de réponse qualitatifs ont été apportés nécessitant pour une meilleure exploitation, une étude fondamentale plus approfondie sur une électrode à disque tournant. L'approche entreprise pour justifier et appuyer le choix du milieu et du matériau d'étude a été précédemment relatée dans les premières parties de ce mémoire.

Dans une première partie de ce chapitre sera présentée une description complète du protocole expérimentale adopté pour la formation de film d'oxyde uniforme sur toute la surface de l'électrode à disque tournant en cuivre. On s'y intéressera à la caractérisation et à l'identification de la nature de cet oxyde.

Ensuite, les résultats obtenus par le suivi de l'évolution dans le temps de ces films d'oxyde préformé en absence et en présence de ce composé organique inhibiteur de corrosion seront relatés et discutés. Cette étude repose sur l'utilisation conjointe de techniques électrochimiques et d'analyse de surface.

V.1 Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu Na_2SO_4 0.1 M en présence de 1mM en NaCl

De nombreux essais ont été effectués afin d'optimiser les paramètres (choix du potentiel, durée et mode de polarisation, vitesse de rotation) assurant la formation de couches d'oxydes d'épaisseurs suffisantes et uniformes.

Au final, le protocole expérimental suivant a été adopté :

La couche d'oxyde est formée artificiellement par oxydation anodique du cuivre en mode galvanostatique ; l'électrode est maintenue pendant une heure à faible vitesse de rotation ($\Omega=100$ tr/mn) et à une densité de courant imposée égale à $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

La formation de cet oxyde est réalisée en solution $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ aéré contaminée par la présence de faible quantité de chlorure sous forme de NaCl (1mM) pour rendre la couche d'oxyde préformée plus fragile en prévision des essais de corrosion ultérieurs.

L'évolution du potentiel pendant une heure de maintien de l'électrode à $1\text{mA}/\text{cm}^2$ et représentée sur la figure V.1.

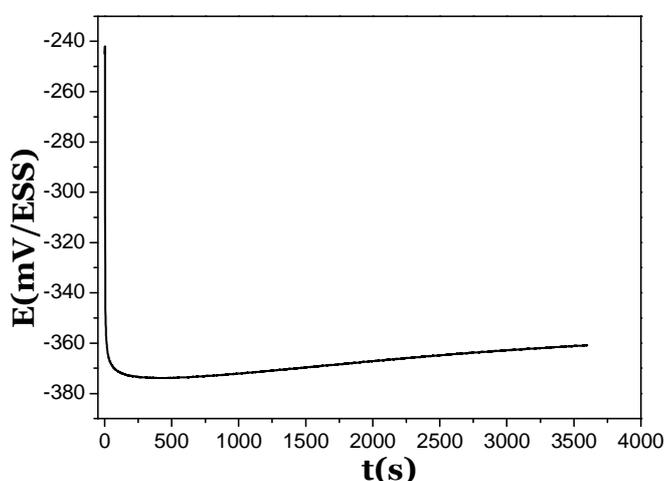


Figure V.1 : Evolution du potentiel d'une électrode de cuivre en fonction du temps dans le milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM), $i_{\text{imp}}=1\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{pH}=8$.

Une variation brusque des valeurs de potentiel est enregistrée pendant les premières minutes d'immersion qui tend par la suite à des valeurs relativement stables. A la fin de l'essai, la surface de l'électrode de cuivre est uniformément recouverte d'une couche d'oxyde de couleur noire.

V.1.1 Caractérisation des films d'oxydes préformés

Afin de caractériser la nature des oxydes formés, dans la solution, nous avons fait appel à plusieurs techniques : les méthodes d'analyses de surface ainsi que la méthode de réduction électrochimique. Les analyses de surfaces effectuées sont la microscopie électronique à balayage, l'analyse EDX, la diffraction des rayons X et les tests de microdureté.

Les échantillons ont été préparés selon le protocole décrit ci-dessus puis subissent le même traitement quelle que soit la technique utilisée, hormis pour la méthode électrochimique. En

effet, à la fin de la durée de polarisation, les échantillons de cuivre sont sortis de la cellule électrochimique, retirés du dispositif de l'électrode à disque tournante, rincés à l'eau distillée puis introduits dans un dessiccateur de manière à éviter autant que possible le contact à l'air des échantillons et par conséquent l'évolution à l'atmosphère des produits pendant le transfert vers l'analyseur.

V.1.1.1 Par visualisation au MEB et analyse EDX

Après avoir pris connaissance de la morphologie d'une électrode de cuivre exempte de tout produit de corrosion, nous avons examiné l'état de surface d'une électrode revêtue d'une couche d'oxyde préformée en suivant le protocole décrit ci-dessus (figure V.2). L'examen de ces photos montre que le film d'oxyde est reparti de façon uniforme le long des rayures de polissage que l'on distingue clairement. Par ailleurs, une nature poreuse du film formé est décelée. Une estimation approximative de l'épaisseur de la couche réalisée sur différents échantillons donne des valeurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

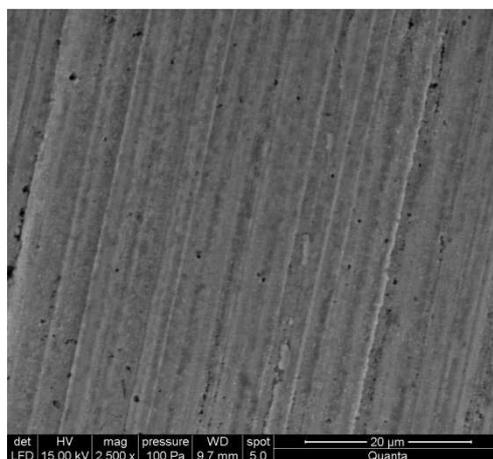


Figure V.2 : Observation MEB d'une électrode de cuivre après polarisation anodique à 1 mA/cm^2 pendant une heure.

L'analyse EDX effectuée à la surface film préformé a révélé la présence du cuivre, de l'oxygène et du chlore comme le montre la figure V.3.

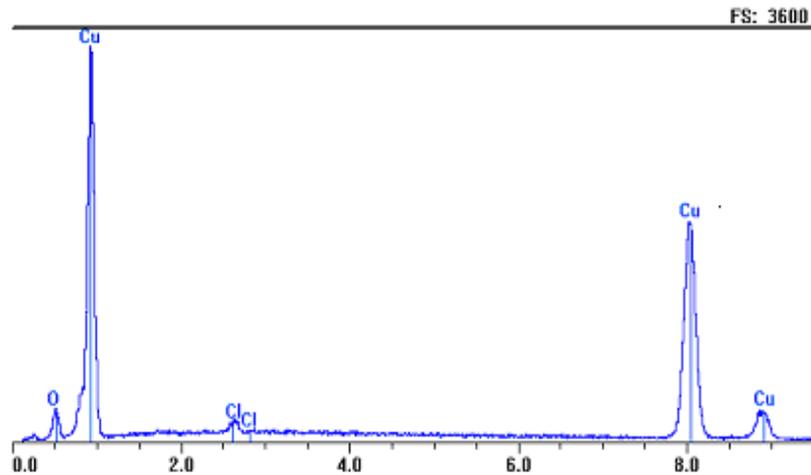


Figure V.3 : Spectre EDX du film d'oxyde formé sur l'échantillon par polarisation anodique dans le milieu Na_2SO_4 en présence de 1 mM NaCl

V.1.1.2 Par des tests de microdureté sous différentes charges

Ces essais ont été réalisés par le biais d'un microduromètre Zwick ZH10, muni d'une caméra CCD de charge minimale de 10 g et maximale de 300 g.

Les résultats sont obtenus par l'utilisation du logiciel TestXpert. Le principe consiste à mesurer les deux diagonales d_h et d_v qui permettent d'accéder à la valeur de la microdureté, calculée à partir de la relation présentée dans le chapitre III (équation III.19).

Le but visé consiste à mesurer la profondeur de l'empreinte de manière à pouvoir estimer l'épaisseur du dépôt électrochimique formé sur le cuivre et étudier son homogénéité. En réalité, on souhaiterait atteindre les propriétés mécaniques de ce film afin de pouvoir les corrélérer ultérieurement avec les valeurs des contraintes de cisaillement et plus particulièrement les valeurs critiques, responsables de l'arrachage des films d'oxydes.

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps, opéré sur le substrat nu en appliquant différentes charges afin de déterminer la dureté du cuivre. La même approche a été réalisée sur le cuivre recouvert du film oxyde préformé dans le but d'estimer son épaisseur par la mesure de sa microdureté.

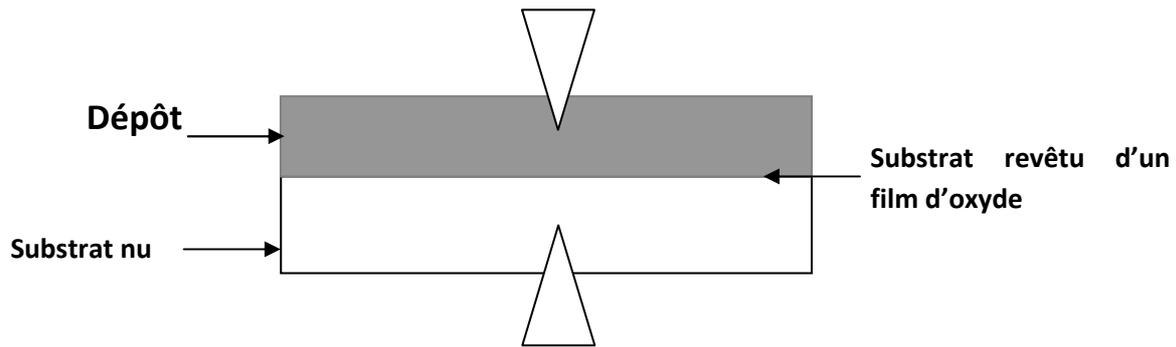


Figure V.4: Schéma représentant une surface testée en microdureté.

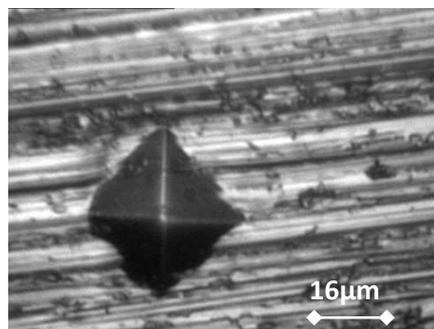


Figure V.5 : Image de l'empreinte formée par l'indenteur

La courbe de microdureté du cuivre en fonction de la charge appliquée est illustrée sur la figure V.6. Les résultats obtenus sur le substrat nu montre une droite presque parallèle à l'axe des abscisses. Cela signifie que la microdureté du substrat est constante, elle atteint une valeur moyenne de 84 avec une erreur estimée environ 5%, ce qui est acceptable car l'écart maximal toléré est de 8%.

La courbe du substrat revêtu du film d'oxyde préformé en milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM), présente un minimum de 26 pour des faibles charges puis elle commence à augmenter rapidement jusqu'à la charge 150 g où l'on observe qu'au delà de cette valeur, la microdureté devient similaire à celle du substrat nu. Cela signifie qu'au fur et à mesure que la charge augmente, on enregistre une augmentation des valeurs de la microdureté signe que la pointe de l'indenteur progresse en profondeur jusqu'à atteindre le substrat au delà d'une charge d'environ 150 g.

La valeur moyenne de microdureté de dépôt d'oxyde de cuivre, de l'ordre de 47, est estimée à partir des premières charges appliquées (entre 10 g et 50 g) de manière à éviter d'atteindre le substrat.

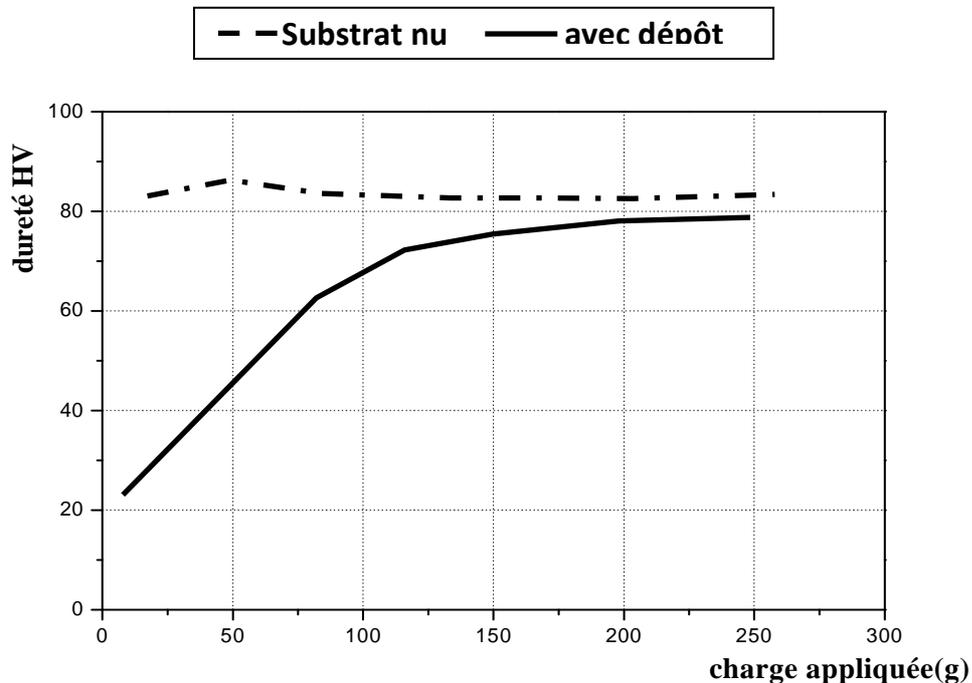


Figure V.6 : Variation de la microdureté d'une électrode de cuivre exempte et recouverte d'un film d'oxyde en fonction de la charge appliquée.

La profondeur de l'empreinte de pénétration peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\beta = \frac{d_{moy}}{2tg\alpha} \quad (V.1)$$

Avec
$$d_{moy} = \frac{d_h + d_v}{2} \quad (V.2)$$

où α : demi angle de l'empreinte ($\alpha = 68^\circ$),

d_{moy} : moyenne des diagonales de l'empreinte pénétrée (44,3 μ m)

β : la profondeur relative de l'empreinte

Dans notre cas une microdureté HV = 47 ayant pour d_h une valeur de 47,62 μ m et $d_v = 40,97 \mu$ m.

La profondeur de l’empreinte est estimée à $8.9 \mu\text{m}$. Il semblerait que cette valeur soit trop importante en comparaison avec les valeurs estimées par le MEB. Il est donc probable que malgré nos précautions la pointe de l’indenteur ait pu pénétrer également dans le substrat, ce qui expliquerait la valeur élevée de l’épaisseur du film obtenue.

V.1.1.3 Par diffraction des rayons X

Un échantillon, après avoir été maintenu dans les conditions de polarisation retenues pour la formation d’une couche d’oxyde, a été caractérisé par diffraction des rayons X. La figure V.7 montre le diffractogramme obtenu à la surface de l’électrode.

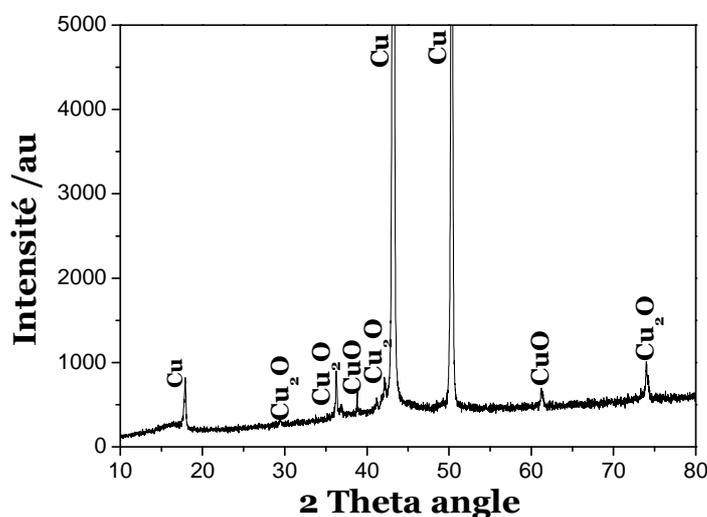


Figure V.7 : Diffractogramme obtenu sur un échantillon polarisé pendant une heure à 1 mA/cm^2 dans le milieu Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ en présence de 1 mM NaCl .

L’identification des raies à l’aide des fiches ASTM a montré la présence de deux espèces qui correspondent aux deux degrés d’oxydation du cuivre, à savoir l’oxyde cuivreux (Cu_2O) et l’oxyde cuprique (CuO). Nous faisons remarquer ici que ce dernier n’a pas été détecté par Chaal et coll. [3,29] sur les microélectrodes étudiées dans les mêmes conditions expérimentales. L’évolution et la maîtrise des couches d’oxydes de cuivre sont en réalité assez complexes et dépendent de nombreux paramètres expérimentaux.

V.1.1.4 Par réduction électrochimique

Les films d'oxydes ont été analysés par la méthode de réduction électrochimique. Un exemple est représenté sur la figure V.8 relatif à un échantillon avant et après formation du film. La courbe de réduction a été obtenue avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

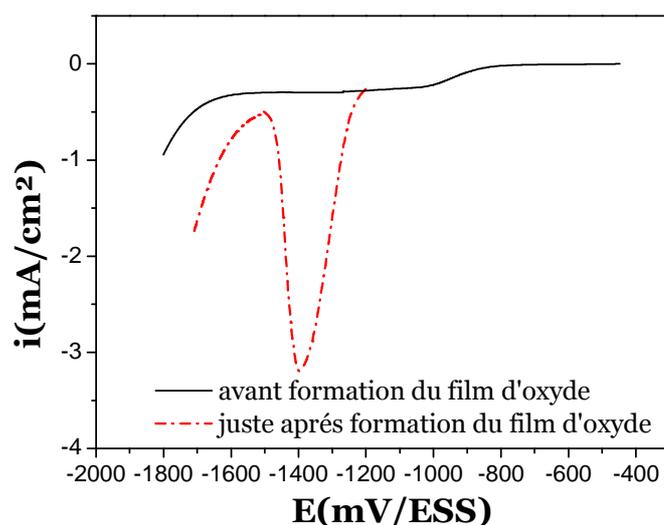


Figure V.8 : courbes cathodiques obtenues sur le cuivre avant et après formation du film d'oxyde préformé, $V_b = 1\text{mV/s}$, milieu Na_2SO_4 1 mM NaCl , $\Omega = 100\text{tr/mn}$.

L'examen de la figure révèle la présence d'un pic situé vers -1.4 V/ESS [3, 19, 23, 35]. L'examen des travaux de la bibliographie montre que les auteurs s'accordent pour l'attribuer à la réduction de Cu_2O .

Nous nous sommes intéressés dans ce qui suit à l'étude de l'intensité de ce pic qui est directement reliée à l'épaisseur de la couche d'oxyde préformée.

Pour ce faire, la même densité de courant, 1 mA/cm², a été appliquée à l'électrode de cuivre pendant différents temps d'immersion dans le milieu d'étude en maintenant une faible vitesse de rotation, 100 tr/mn. Il est à noter que pour chaque test relatif à un temps de polarisation donné, l'électrode est retirée de la solution, repolée puis plongée dans une solution fraîche. Les courbes de polarisation cathodiques correspondant à la réduction des films formés pour différents temps d'oxydation sont présentées sur la figure V.9.

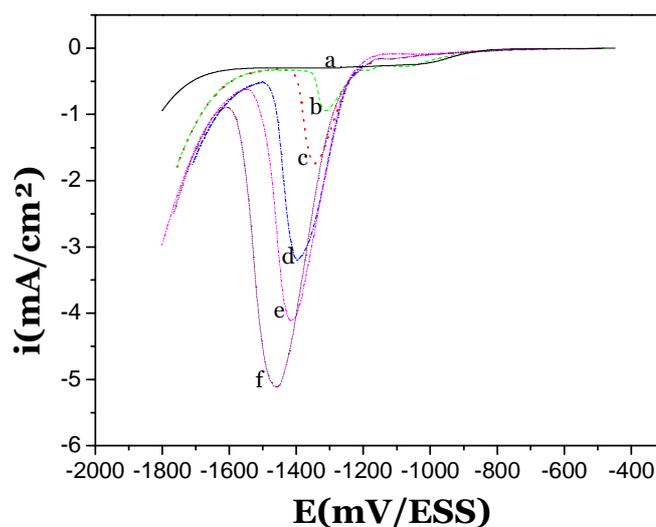


Figure V.9 : Courbes de réduction électrochimique de films d'oxydes formés sur le cuivre dans un milieu aéré Na_2SO_4 0.1M en présence de NaCl 1mM, après différents temps d'oxydation : courbe a : 0 mn, b : 10 mn, c : 30 mn, d : 1 heure, e : 2heures, f : 3 heures. $\text{pH} = 8$ et à 100 tr/mn

La présence des pics sur toutes les courbes enregistrées confirme la formation d'un film d'oxyde sur la surface des électrodes quelque soit le temps d'oxydation appliqué. Lorsque ce facteur augmente, on obtient des pics de plus en plus intenses qui se décalent légèrement vers des potentiels plus négatifs.

L'épaisseur des couches d'oxyde formées peut être calculée à partir de la loi de Faraday :

$$\delta(\text{Å}) = 10^5 \frac{Q \cdot V}{n \cdot F} \quad (\text{V.3})$$

où Q représente la charge cathodique, V le volume molaire de Cu_2O ($V = 23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$),

n le nombre d'électrons échangés ($n=2$) et F la constante de Faraday.

La détermination quantitative des valeurs de l'épaisseur des films d'oxydes permettent d'accéder aux valeurs de la capacité interfaciale par utilisation de l'équation définie précédemment et rappelée ci-après.

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{\delta} \quad (\text{V.4})$$

Le tableau V.1 rassemble les différents paramètres extraits à partir de la courbe de polarisation précédente (figure V.9), à savoir E_{corr} qui représente le potentiel de corrosion, E_p et i_p le potentiel et le courant caractéristiques du pic respectivement, Q la charge cathodique, δ l'épaisseur du film d'oxyde et C_f sa capacité.

Tableau V.1 : Caractéristiques des pics de réduction des couches d'oxydes formées sur une électrode de cuivre avec une rotation de 100tr/mn dans Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl 1mM pour différents temps de polarisation anodiques.

t_{ox} (min)	E_{corr} (mV/ESS)	E_p (mV/ESS)	I_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Q (mC/cm ²)	δ (nm)	C_f (nF/cm ²)
10	- 482	-1310	940	45.05	56	126
30	- 496	-1350	1720	147.5	183	38,7
60	- 500	-1400	3180	375.6	465	15,2
90	- 471	-1416	3560	430.8	533	13,3
120	- 495	-1410	4090	501.77	621	11,4
150	- 493	-1416	4110	551	682	10,4
180	- 492	-1460	5090	759.5	940	7,5

Les résultats de ce tableau peuvent également être donnés sous forme graphique. La figure V.10 illustre l'évolution de l'épaisseur du film ainsi que sa capacité en fonction du temps d'oxydation. Ainsi, on montre clairement que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente en fonction du temps de polarisation anodique alors que sa capacité diminue.

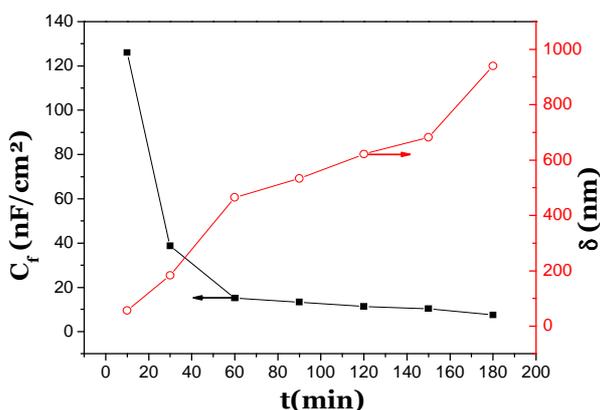


Figure V.10 : Evolution de l'épaisseur du film d'oxyde formé et de sa capacité en fonction du temps d'oxydation.

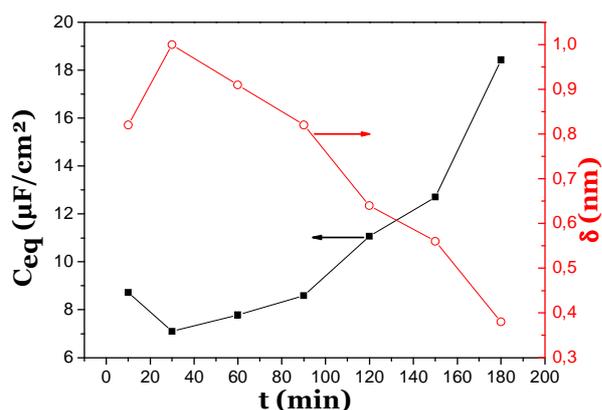


Figure V.11 : Evolution de la capacité équivalente du film d'oxyde formé et de son épaisseur en fonction du temps d'oxydation.

A titre de comparaison, nous avons également dans cette partie de ce travail déterminé la variation des valeurs de capacité par application de la formule de Brug (Equation IV.28). Les

résultats obtenus après exploitation des mesures d'impédance effectuées sont rassemblées sur la figure V.11. On notera qu'un comportement CPE a été observé dans le domaine haute fréquence. Toutefois, la variation de la capacité équivalente obtenue est très différente de celle rapportée sur le tableau V.1 et la figure V.9. Par ailleurs, l'épaisseur des couches d'oxydes formées, calculée à partir de l'équation V.4, serait de l'ordre de quelques angströms, ce qui est irréaliste en comparaison de celle estimée par les courbes de réduction électrochimique. Il semblerait par conséquent que dans le cas de couches d'oxyde de cuivre relativement épaisses, le modèle de Brug pour le calcul de la capacité ne peut être appliqué.

V.1.2 Suivi de l'évolution des couches d'oxydes préformées en absence du tensioactif

Les essais de corrosion effectués pour des temps d'immersion courts ne permettent pas de mettre en évidence le processus d'érosion-corrosion du cuivre car le phénomène ne se manifeste souvent qu'après une exposition relativement longue de matériau au milieu d'attaque sous action du déplacement relatif du fluide. Ainsi, les mêmes essais entrepris dans les conditions de la cage tournante ont été reproduits dans cette partie de travail sur le montage de l'électrode à disque tournant afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution.

Nous rappelons ici que tous nos essais ont été effectués en milieu aéré et à température ambiante (18-21°C). Les électrodes ont été recouvertes au préalable d'une couche d'oxyde par polarisation anodique en appliquant, pendant une heure, à une densité de courant égale à 1 mA/cm². Par la suite, ces électrodes ont été abandonnées pendant plusieurs jours dans le milieu d'étude.

IV.1.2.1 Résultats des mesures du potentiel à circuit ouvert

Une fois le film formé dans les conditions décrits ci-dessus, nous avons effectué des tests de corrosion par le suivi de l'évolution du potentiel de circuit ouvert (potentiel de corrosion) en fonction du temps pour une électrode maintenue à une vitesse de rotation de 100 tr/mn (figure V.12). L'évolution de ce potentiel, bien que simple à mesurer, est par contre assez difficile à interpréter car l'interface n'est généralement pas le siège d'un processus électrochimique unique : il existe un couplage entre au moins deux mécanismes élémentaires anodique et cathodique et toute variation du potentiel de corrosion implique une modification de chacun d'eux aussi bien que de leur compensation. La difficulté réside aussi dans le fait

qu'il n'existe pas une grande différence entre les potentiels de corrosion enregistrés sur des électrodes en cuivre exemptes ou revêtues de couches d'oxyde.

Toutefois, il en ressort de ces mesures une évolution permanente du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion. Elle est plus marquée pendant les premiers jours. Le potentiel passe de - 468 mV/ESS pour 1 heure d'immersion à -385 mV/ESS pour 65 jours. Ce déplacement de potentiel vers des valeurs plus anodiques peut être attribué à un épaissement progressif du film d'oxyde initialement préformé.

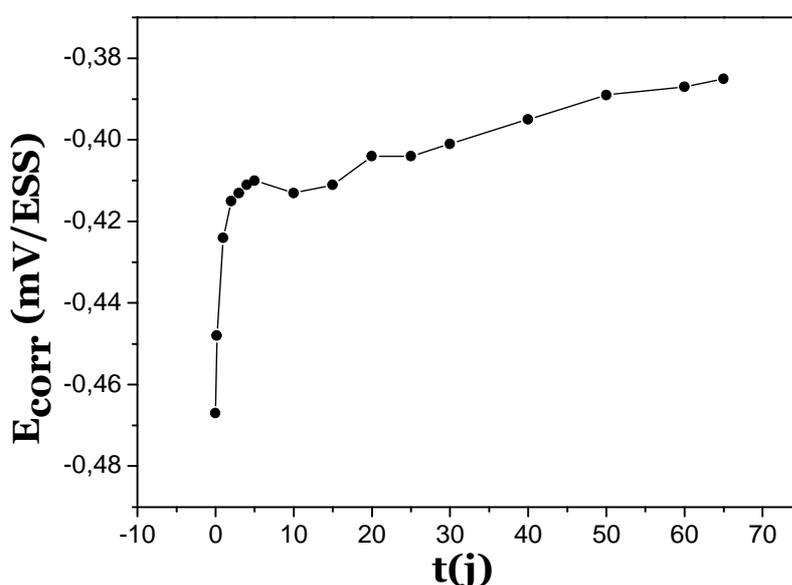


Figure V.12 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre recouverte d'une couche d'oxyde préformée, dans une solution de Na_2SO_4 0.1M en présence de NaCl (1mM) à 100 tr/mn aux temps d'immersion longs.

V.1.2.2 Résultats des mesures de l'impédance électrochimique

Des mesures d'impédance électrochimique relatives à des électrodes de cuivre revêtues d'un film oxyde ont été réalisées par mode potentiostatique (au potentiel de corrosion) à différents temps d'immersion et ce, pour deux vitesses de rotation. Les figures V.13 a,b,c et d,e,f représentent les résultats obtenus pour une vitesse de rotation de 100 tr/mn et 1500 tr/mn respectivement.

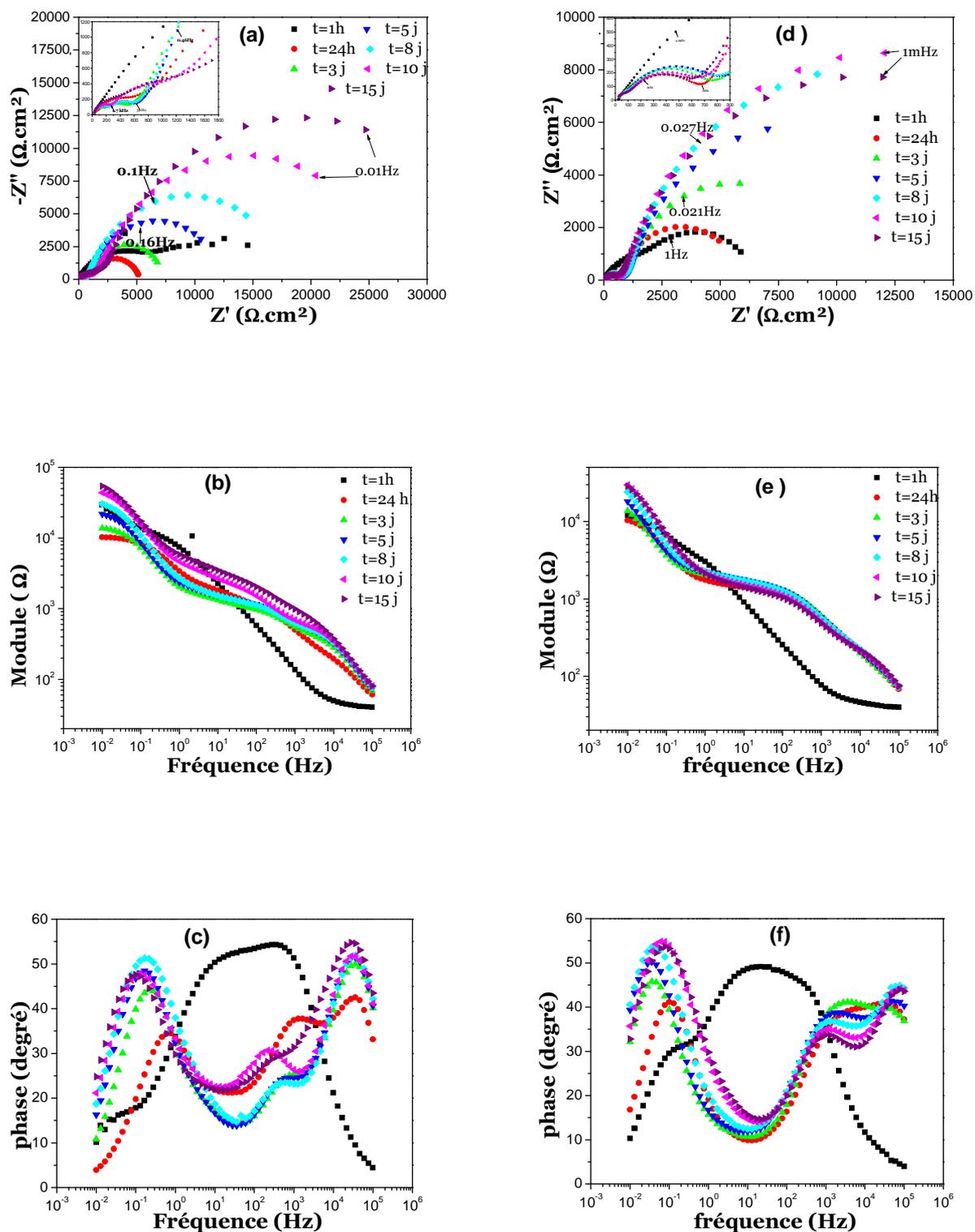


Figure V.13 : Représentation des diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre revêtue d'un film d'oxyde, immergée dans le milieu Na_2SO_4 0.1M et NaCl 1mM pour différents temps d'immersion et à différentes vitesses de rotation de l'EDT :

(a), (b) et (c) maintien de l'échantillon à $\Omega = 100$ tr/mn ;

(d), (e) et (f) maintien de l'échantillon à $\Omega = 1500$ tr/mn.

Quelque soit la vitesse de rotation de l'électrode (100 tr/mn ou 1500 tr/mn), on observe l'apparition de deux constantes de temps sur les diagrammes enregistrés. Une évolution continue des couches d'oxyde formées est également constatée au cours du temps. Les valeurs de la résistance de polarisation augmentent avec ce paramètre laissant présager une augmentation d'un pouvoir protecteur. Cependant, il est à noter que la forme des spectres apparaît beaucoup plus complexe et aussi bien différente de celle obtenue sur le cuivre non soumis à la polarisation anodique (voir paragraphe IV.2.4.1).

Nous avons déterminé les valeurs de la capacité haute fréquence par application de l'équation IV.24 de manière à pouvoir remonter à l'épaisseur des couches formées. Cependant, comme les valeurs obtenues nous paraissent erronées, nous avons préféré ne pas les présenter ici.

Il est aussi important de signaler qu'à partir de la loi de Faraday et de la charge électrique extraite des courbes de réduction des films d'oxydes à la fin des essais, c'est-à-dire, après 15 jours d'immersion au potentiel libre, les valeurs de l'épaisseur des films ont pu être estimées. Dans le cas du film maintenu à 100 tr/mn, une épaisseur de l'ordre de $1,64 \mu\text{m}$ a été calculée alors qu'elle est égale à $1,07 \mu\text{m}$ pour le cas de celui qui a subi un régime d'écoulement plus fort (1500 tr/mn).

V.1.2.3 Visualisation des images par caméra CCD :

A la fin des essais électrochimiques, des visualisations des images prises à l'aide d'une caméra CCD ont été réalisées sur les échantillons soumis aux deux types de régime d'écoulement (figure V.14).

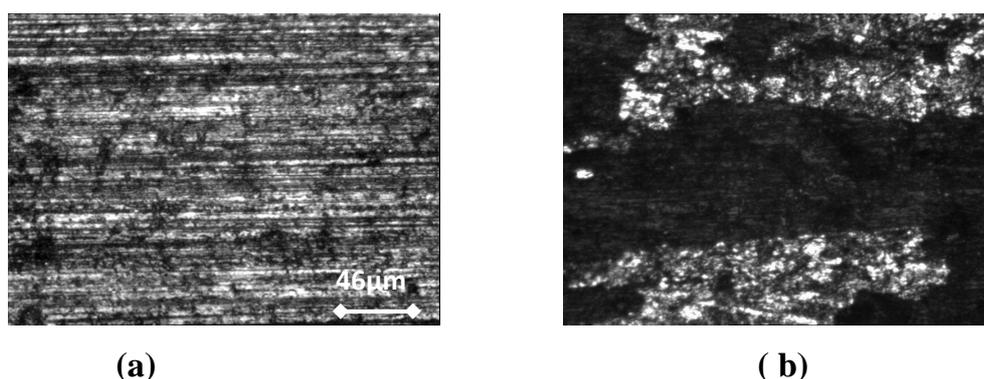


Figure V.14 : Images prises à l'aide d'une caméra CCD (grossissement 200) sur des électrodes de cuivre revêtues d'un film d'oxyde maintenues dans le milieu Na_2SO_4 0.1M et NaCl 1mM : (a) après 15 jours à une vitesse de 100 tr/mn ; (b) après 15 jours à une vitesse de 1500 tr/mn.

A faible vitesse de rotation (figure V.14a) l'aspect de la couche d'oxyde semble être intact et homogène sur toute la surface contrairement à ce qui est observé sur l'échantillon ayant séjourné dans des conditions hydrodynamique plus élevées (figure V.14b) où l'on constate un arrachage partiel de la couche d'oxyde superficielle, plus particulièrement sur les bords de l'électrode. Cela s'explique par le fait que les contraintes de cisaillement sont plus importantes à la périphérie (voir paragraphe IV.1). Par ailleurs, le frottement à la paroi est approximativement 60 fois plus important à 1500 tr/mn qu'il ne l'est à 100 tr/mn. Par conséquent, l'hydrodynamique agit aussi bien sur la vitesse de croissance du film à des temps courts mais aussi possède une incidence sur la structure du film pour des temps plus longs.

V.1.3 Suivi de l'évolution des couches d'oxydes préformées dans le milieu contenant le tensioactif

Etant donné que les résultats obtenus dans le chapitre précédent avec le tensioactif ont été satisfaisants, nous l'avons appliqué au cas du cuivre revêtu d'une couche d'oxyde préformée.

Pour ce faire, les films d'oxyde de cuivre ont été préalablement formés selon la procédure décrite ci-dessus. Les électrodes ont ensuite été plongées dans une solution composée de 0.1M Na₂SO₄, 1mM NaCl et le C.R.F.H (5mM C₁₆TAC + 12.5mM NaSal).

Le suivi de l'évolution de ces dépôts en fonction du temps est relaté ci-dessous pour les deux valeurs de vitesse de rotation considérées.

V.1.3.1 Mesures d'impédance électrochimique

Des mesures de l'impédance électrochimiques ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert dans un domaine de fréquence variant de 100 KHz à 10 mHz et tracées en représentation Bode. La figure IV.15a,b et c,d représente les spectres obtenus pour les échantillons maintenus à 100 tr/mn et 1500 tr/mn respectivement.

L'examen de ces résultats montre une évolution plus stable des diagrammes notamment pour l'électrode maintenue à faible vitesse de rotation, contrairement à la situation en absence du tensioactif où l'on enregistre une évolution plus prononcée des diagrammes (figure V.13).

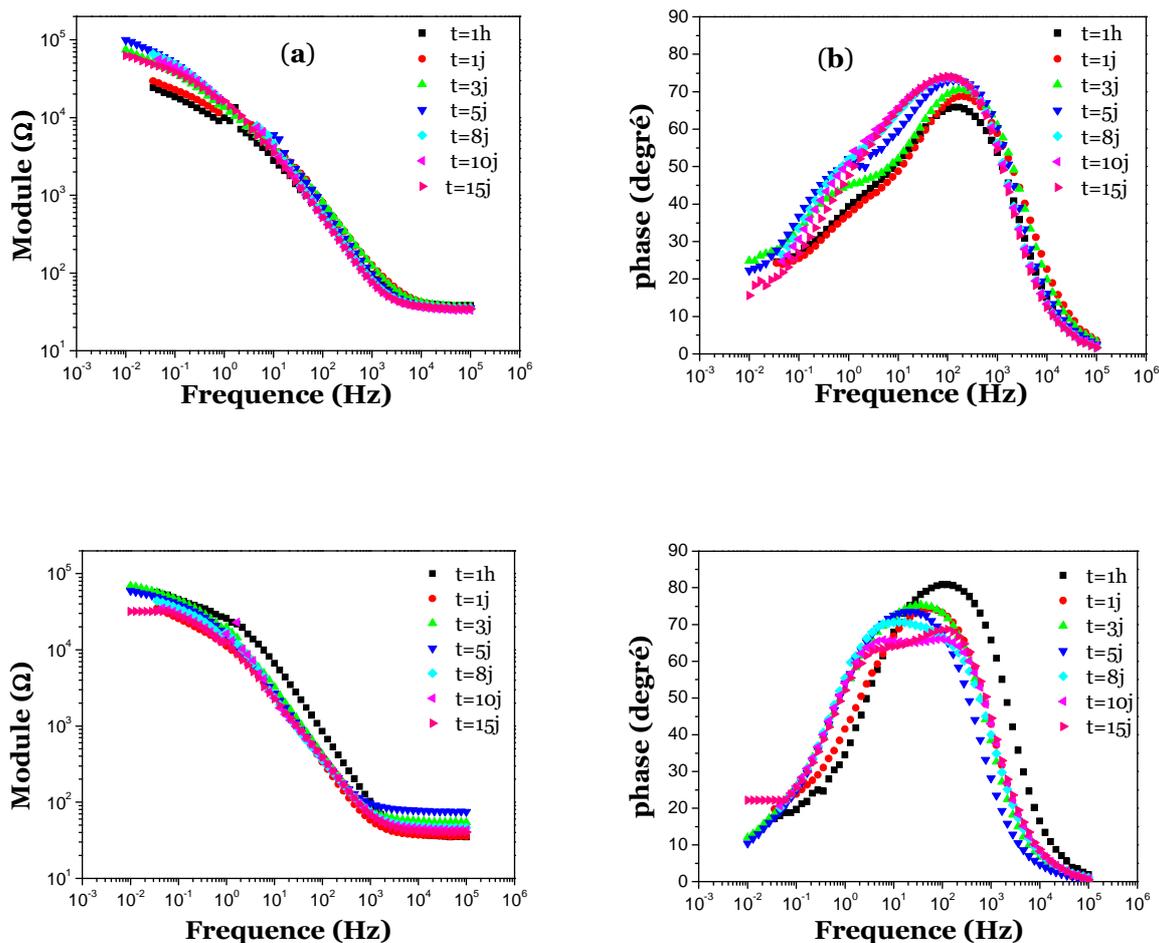


Figure V.15 : Représentation Bode des diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre revêtu d'un film d'oxyde, immergée dans le milieu Na_2SO_4 0.1M et NaCl 1mM en présence de C_{16}TAC 5mM et NaSal 7.5mM pour différents temps d'immersion et à différentes vitesse de rotation de l'EDT :

(a) et (b) maintien de l'échantillon à $\Omega=100$ tr/mn ;

(c) et (d) maintien de l'échantillon à $\Omega=1500$ tr/mn.

V.1.3.2 Visualisation des images par caméra CCD :

Les résultats de l'impédance électrochimique ont également été confirmés par les visualisations effectuées à l'aide de la caméra CCD (figure V.16).

La comparaison avec les images obtenus en absence du tensioactif montre clairement que les couches d'oxydes sont maintenues accrochées à la surface des électrodes quelque soit les conditions hydrodynamique imposées.

Sur la base de ces données, il est légitime de penser que l'ajout des tensioactifs améliore la stabilité mécanique des couches d'oxydes de cuivre étudié.

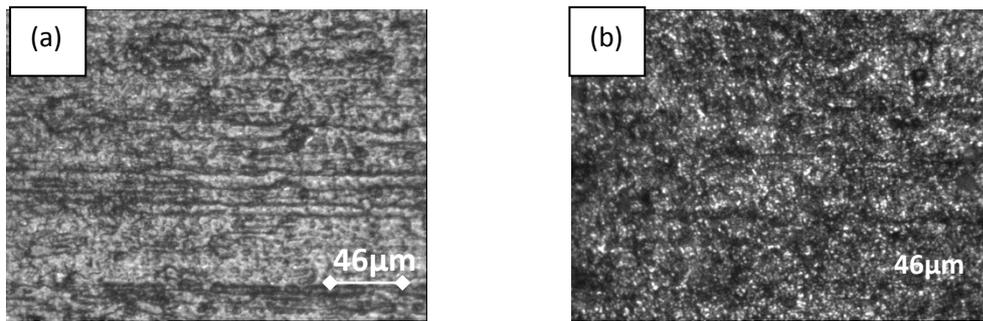


Figure V.16 : Images prises à l'aide de caméra CCD sur des électrodes du cuivre revêtues d'un film d'oxyde maintenues dans le milieu Na_2SO_4 0.1M et NaCl 1mM en présence de tensioactif :
 (a) après 15 jours à une vitesse de 100 tr/mn.
 (b) après 15 jours à une vitesse de 1500 tr/mn.

V.2 Comportement du cuivre recouvert d'un film d'oxyde préformé en milieu sulfate chloruré et en présence du tensioactif

V.2.1 Allures des courbes courant-tension (I-E)

Dans cette partie, le film d'oxyde a été formé selon le protocole expérimental défini ci-dessus dans le milieu sulfate chloruré contenant, cette fois ci, le C.R.F.H. L'objectif est d'observer le rôle de cet inhibiteur dans le développement de la couche d'oxyde. Ainsi, une fois le film formé dans ce nouveau milieu, il a été réduit et le résultat a été comparé à celui obtenu précédemment (figure V.17).

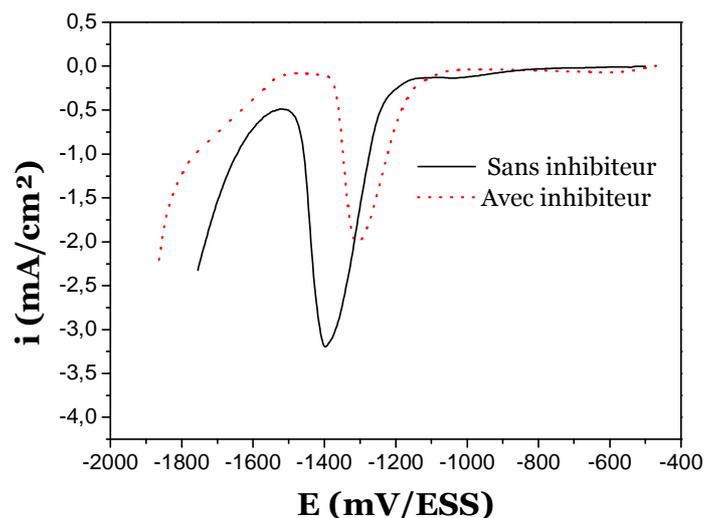


Figure V.17 : Courbe de réduction cathodique du film d'oxyde formé durant 1 heure sur une électrode de cuivre dans un milieu Na_2SO_4 (0.1M) + NaCl (1mM) en présence et en absence d'inhibiteur.

Des pics de réduction apparaissent sur les deux courbes enregistrées avec des intensités différentes. D'autre part si l'on compare au milieu sans inhibiteur, l'épaisseur apparente du film d'oxyde, c'est-à-dire correspondante à la quantité effectivement réduite, elle serait plus faible en présence du tensioactif. Une valeur de 272 nm est obtenue en présence du C.R.F.H alors qu'elle est égale à 465 nm sans le tensioactif.

L'effet inhibiteur apporté par ce composé est ainsi confirmé.

Par la suite, différents temps d'oxydation ont été appliqués afin de suivre la variation de ce pic caractéristique de l'oxyde. L'exploitation des résultats effectuée de la même manière que décrite dans le paragraphe V.1.1.4 a été menée. Les différents paramètres extraits sont consignés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Caractéristiques des pics de réduction des couches d'oxyde formées sur une électrode de cuivre avec une rotation de 100 tr/mn dans Na₂SO₄ (0.1M) en présence de NaCl 1mM et du C.R.F.H, pour des temps de polarisation anodiques différents.

t_{ox} (min)	E_{corr} (mV/ESS)	E_p (mV/ESS)	i_p (μ A/cm ²)	q (mC/cm ²)	δ (nm)	C_f (nF/cm ²)
10	-0.54	-1210	333	21	26	276
30	-0.51	-1252	818	72	89	79
60	-0.47	-1307	2011	220	272	26
120	-0.467	-1353	2192	270	334	21

On remarquera que les caractéristiques de cet oxyde évoluent dans le temps : la densité de courant du pic de réduction augmente, le potentiel du pic se déplace vers des valeurs négatives. Le déplacement de ce facteur en fonction du temps peut être lié en partie ou en totalité à l'augmentation de la quantité d'oxyde réduite.

Il semblerait aussi qu'il n'existe globalement qu'un seul oxyde à la surface du cuivre quelque soit la durée de polarisation. Il s'agit de l'oxyde cuivreux, Cu₂O, comme en témoigne, en outre, les résultats des analyses DRX (figure V.18).

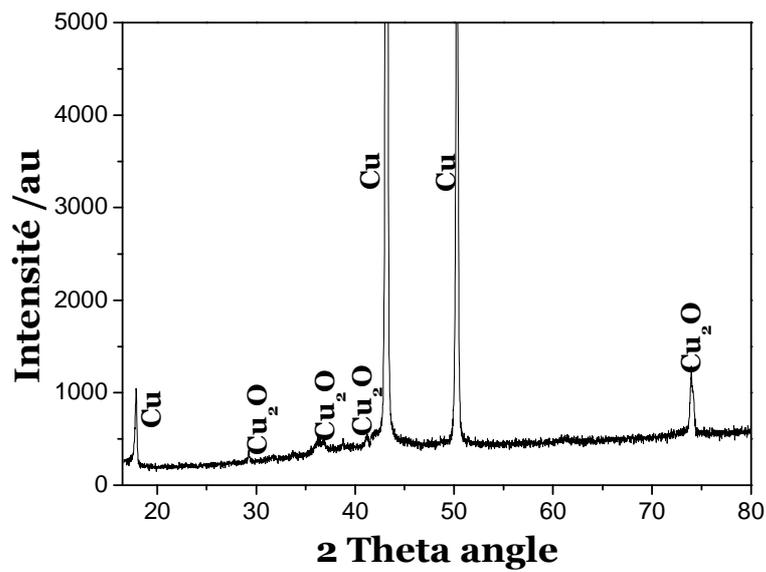


Figure V.18: Diffractogramme obtenu sur un échantillon polarisé pendant une heure à 1 mA/cm^2 dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM NaCl}$ en présence du C.R.F.H

Dans un but comparatif, nous avons rapporté sur la figure V. 19 la variation de l'épaisseur des films formés à différents temps de polarisation dans les deux milieux considérés. L'action de l'inhibiteur est très nette sur la croissance du film d'oxyde notamment lorsque le temps d'oxydation devient plus important.

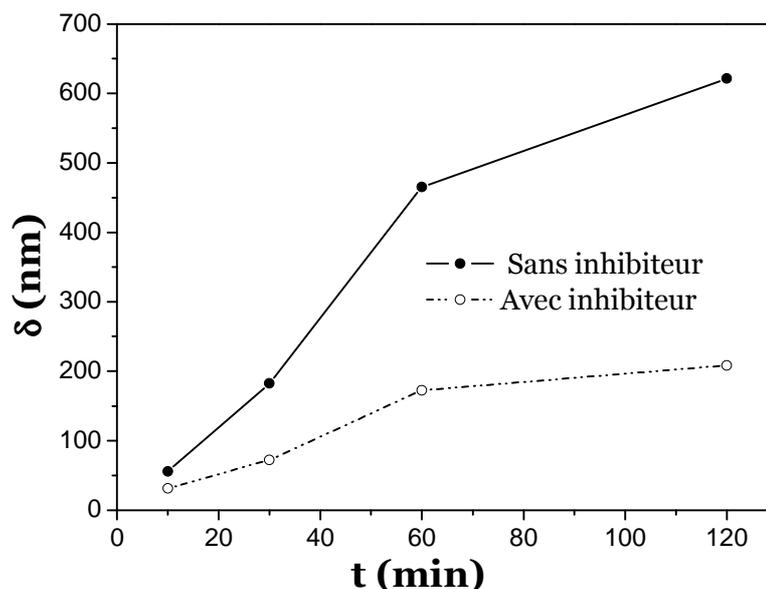


Figure V.19 : Croissance du film d'oxyde en fonction du temps de polarisation des électrodes de cuivre en milieu Na_2SO_4 (0.1M) + de NaCl 1mM, en présence et en absence d'inhibiteur.

V.3 Conclusion :

Sur une base de données disponible dans la bibliographie, nous avons établi un protocole d'essais de corrosion qui consiste à suivre en fonction du temps, le comportement électrochimique d'une électrode tournante de cuivre recouverte d'une couche d'oxyde préformée. Il est à noter que des similitudes de comportement avec l'étude réalisée sur la cage tournante sont constatées avec cette présente investigation, notamment concernant le développement de la couche d'oxyde. En effet, y compris dans ce cas, les images obtenues nous ont permis de constater, en réalité, la formation de deux couches, une interne et l'autre externe qui semble être plus sensible à l'effet de l'hydrodynamique. Ce paramètre, modulé dans notre étude par la vitesse de rotation de l'EDT, agit non seulement sur la formation du film d'oxyde mais également sur sa tenue et sa morphologie lors de temps d'immersion plus importants.

Les résultats obtenus ont pu mettre en évidence la dégradation de l'état de surface de l'électrode en contact avec le milieu agressif.

Un effet bénéfique est constaté par l'ajout dans le milieu du composé réducteur de frottement hydrodynamique sélectionné (NaSal 12.5 mM + C_{16}TAC 5 mM).

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale

La corrosion engendre pour l'économie nationale et mondiale des coûts importants et peut avoir des conséquences désastreuses surtout lorsqu'elle entraîne l'arrêt de l'exploitation d'ouvrages de transport ou de distribution. Il apparaît donc essentiel de préserver au mieux les structures métalliques existantes plutôt que de subir les risques et les coûts d'une rupture. En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion du fait que le traitement ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Ce travail de Magister avait pour objectif d'apporter une contribution dans l'étude de la corrosion du cuivre et de son inhibition en milieu proche de la neutralité. Il a été dicté du fait de la complexité du système envisagé et plus particulièrement du fait que le milieu corrosif choisi associant l'effet des ions sulfate à celui des chlorure a fait l'objet de très peu d'études dans la littérature.

Pour la réalisation de cette étude, nous avons mis conjointement en œuvre, dans les conditions d'un contrôle rigoureux du transport de matière par utilisation d'un disque tournant, des techniques électrochimiques quasi-stationnaires (la voltampérométrie, le relevé du courant diffusionnel en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode) et des techniques électrochimiques transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). De plus, l'emploi des méthodes de caractérisation de surface telles que : le MEB, l'analyse EDX, la DRX et les tests de microdureté a permis d'approfondir les résultats obtenus de nature électrochimique.

L'un des facteurs clés pour la compréhension des mécanismes de corrosion du cuivre est l'élucidation de la formation de couches d'oxydes à sa surface. L'oxyde a souvent été présenté comme une barrière physico-chimique et ses propriétés conductrices déterminent les phénomènes de transfert de masse et de charge à travers le film et déterminent donc à la fois la vitesse de dissolution du métal et la poursuite de la croissance de l'oxyde.

Notre approche a consisté dans un premier temps à laisser croître le film naturellement à la surface du métal, dans une solution aérée de sulfate en présence de chlorure, pour se rapprocher des conditions de corrosion couramment rencontrées. Le rôle de plusieurs facteurs

dont la vitesse de rotation, le temps d'immersion et la concentration en chlorure a été mis en évidence.

Par la suite, une étude similaire a été menée sur des couches d'oxydes préalablement formées par polarisation anodique.

La contribution scientifique majeure de ce travail se situe d'une part dans l'exploitation des diagrammes d'impédance électrochimique obtenus qui fournissent des informations sur les propriétés intrinsèques de la couche d'oxyde recouvrant le cuivre et d'autre part, les normes environnementales étant de plus en plus strictes, la recherche sur les inhibiteurs de corrosion devient, de nos jours, un enjeu important. C'est d'ailleurs pour cette raison, mais également pour leur propriétés inhibitrices remarquables conjuguées à celles de réduction de frottement hydrodynamique, que l'utilisation de tensioactifs a été plébiscité au cours de ces dernières années.

Le point fort de ce mémoire a été de montrer comment analyser les données d'impédance relatives aux films d'oxydes et, en particulier, comment extraire la capacité d'oxyde dans le cas d'un comportement CPE. La méthodologie a été appliquée pour les deux approches où un comportement CPE et non pas purement capacitif a été observé dans le domaine haute fréquence. Dans le cas des films formés de manière spontanée dans le milieu, l'application du modèle de Brug a donné des résultats satisfaisants, ce qui laisse penser que dans ce cas (films d'oxydes relativement minces), l'origine du CPE peut être attribuée à une distribution radiale 2-D d'une propriété de l'oxyde et non à une distribution normale 3-D de la constante de temps. Cependant, dans le cas de couches d'oxydes épaisses, comme ceux obtenus par polarisation anodique, l'application du modèle de Brug pour le calcul de la capacité ne peut convenir du fait que les valeurs de capacité extraites sont erronées. Il a été démontré récemment dans la littérature que le modèle de Young peut être appliqué avec succès aux couches d'oxydes épaisses. Il permet, en réalité, de rendre compte du comportement CPE, d'accéder directement à la capacité de la couche passive et fournit des valeurs d'épaisseur d'oxyde du bon ordre de grandeur en comparaison de celles estimées par d'autres techniques. Par ailleurs, ce modèle semble être le seul à considérer une distribution normale d'une propriété (conductivité) de l'oxyde recouvrant le métal [83]. Par conséquent, nous envisageons de poursuivre cette étude en appliquant ce modèle à nos conditions de formation de couche d'oxyde de cuivre. Il est aussi intéressant de confirmer le comportement CPE observé par des mesures d'impédance électrochimique locales.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

References Bibliographiques

- [1]: D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux » dans « Traité des Matériaux », édition Lavoisier, 1993.
- [2]: K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologique et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce » thèse de doctorat, Université IBN TOFAIL (KENITRA - MAROC), 2005.
- [3]: L. Chaal, « Caractérisation d'un composés tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts », thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia, 2005.
- [4] C. Deslouis, Etude par une méthode électrochimique du transport de matière dans un liquide en écoulement turbulent. Application à la réduction de la traînée hydrodynamique, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1975.
- [5] C. Deslouis, I. Epelboin, B. Tribollet, L. Viet, « Etude par méthodes électrochimiques de la réduction de frottement hydrodynamique en régime turbulent », Colloques Internationaux du C.N.R.S, N° 233 – Polymères et Lubrification – 1974.
- [6] B. A. Toms, "Some observations on the flow of linear solutions through straight tubes at large Reynolds numbers", Proceed. 1st Intern. Rheological Congress (Netherlands, 1948), North-Holland Publish Co., Amsterdam, II, Part 2, 135, 1949.
- [7]: G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, « Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review » Corrosion Science 46,109–135, 2004.
- [8]: El-Sayed, M. Sherif, « Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions" Applied Surface Science 252 8615–8623, 2006.
- [9]: I. Milošev, M. Metikos-Hukovic, M. Drogowska, H. Ménard and L. Brossard, « Breakdown of passive film on copper in bicarbonate solutions containing sulfate ions », J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. September 1992.
- [10]: G. Mankowski, J.P. Duthil and A. Giusti, Corrosion. Science. 39, 27, 1997.
- [11]: J. P. Duthil, G. Mankowski and A. Giusti, « The synergetic effect of chloride and sulfate on pitting corrosion of copper », Corrosion Science 38, 1839-1849, 1996.
- [12]: W. Qafsaoui, Thesis no. 572, INP, Toulouse, France (1992).
- [13] : W. Qafsaoui, Ch. Blanc, J. Roques, N. Pébère, A. Srhiri, C. Mijoule and G. Mankowski, Journal of Applied Electrochemistry 31, 223-231, 2001.

- [14]: I. T. E. Fonseca, A. C. S. Martin, A. C. Sa, « The effect of SO_4^{2-} on the electrochemical behaviour of Cu in neutral medium », *Electrochimica Acta* 37, 2541-2548, 1992.
- [15]: Omar Abdullah Hazzazi, « Corrosion inhibition studies of copper in highly concentrated NaCl solutions », *J Appl Electrochem* 37, 933–940, 2007.
- [16] : H. OTMAC' IC', J. Telegdi, K. Papp and E. Stupnis' Ek-Lisac, « Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution », *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 545–550, 2004
- [17]: C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli and M. M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. steady-state investigation», *j.Appl. Electrochem* 18, 374-383, 1988.
- [18]: C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli and M. M. Musiani « Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation », *j. Appl. Electrochem* 18, 384-393, 1987
- [19]: B.Millet, C. Fiaud, C. Hinnen and E.M.M. Sutter, «A correlation between electrochemical behaviour, composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper », *corrosion science*, 37, 12, 1903-1918, 1995;
- [20]: Mohammed A. Amin, « Weight loss, polarization, electrochemical impedance spectroscopy, SEM and EDX studies of the corrosion inhibition of copper in aerated NaCl solutions », *Journal of Applied Electrochemistry* 36, 215–226, 2006.
- [21]: M. M. Laz, R. M. Sauto, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia, « The formation of anodic layers on annealed copper surfaces in phosphate containing solutions at different pH », *Electrochimica Acta*, 37, 655-663, 1992.
- [22]: Mário G. S Ferreira et Alda M. P. Simões, « corrosion inhibitor characteristics of benzotriazole and potassium ethyl Xanthate for copper in chloride solutions », *Materials science Forum* Vols. 192-194, pp. 385-394, 1995.
- [23]: E. M. M. Sutter, B. Millet, C. Fiaud and D. Lincot, « Some new photoelectrochemical insights in the corrosion-passivation processes of copper in aqueous chloride solution under open circuit conditions », *J. of Electroanal. Chem.* 386, 101-109, 1995;
- [24]: Y. Feng, W. K. Teo, K. S. Siow, K. L. Tan and A. K. Hsieh, « The corrosion behaviour of copper in neutral Tap water. Part I: corrosion mechanisms », *Corrosion Science* 38, 369-385, 1996.
- [25]: F.Ammeloot, « Etude des conditions de formation et de croissance de films minces à la surface du cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu-13Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion », thèse de doctorat, Université Paris VI, 1997.
- [26]: Wafaa Qafsaoui, « Inhibition de la corrosion par piqûres du cuivre par des dérivés du triazole » thèse de doctorat, université IBN TOFAIL, 2001.

- [27]: W. Qafssaoui, Christine Blanc, Nadine Pébère, Hisasi Takenouti, Abellah Srhiri and Georges Mankowski, « Quantitative caractérisation of protective films grown on copper in the presence of different triazole derivative inhibitors », *Electrochemical Acta* 47, 4339-4346, 2002.
- [28]: T.T.M. Tran, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, A. Villanova « The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions », *Corrosion Science* 45, 2787–2802, 2003.
- [29]: L. Chaal, C. Deslouis, A. Pailleret, B. Saidani, « On the mitigation of erosion–corrosion of copper by a drag-reducing cationic surfactant in turbulent flow conditions using a rotating cage », *Electrochimica Acta* 52, 7786–7795, 2007.
- [30]: D. Starosvetsky, O. Khaselev 1, M. Auinat, Y. Ein-Eli, « Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes », *Electrochimica Acta* 51, 5660–5668, 2006.
- [31]: J. Vazquez-Arenas, Isabel Lazaro and Roel Cruz, « Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium », *Electrochemical Acta* 52, 6106-6117, 2007.
- [32]: K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologique et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce » thèse de doctorat, Université IBN TOFAIL (KENITRA - MAROC), 2005.
- [33]: K. Rahmouni, N. Hajjaji, M. Keddou, A. Srhiri and H. Takenouti, « The inhibiting effect of 3-methyl 1,2,4-triazole 5-thione on corrosion of copper in 3% NaCl in presence of sulphide », *Electrochimica Acta* 52, 7519–7528, 2007.
- [34]: Yan Zhao, Changjian, Yan Li, Ronggui Du and Jingrun Wang, « Electrochemical corrosion behaviour of clad laminate in NaCl solution », *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(9): 1342-1346;ie, 171, 1992.
- [35]: A. Le Gal La salle- Molin, Corrosion, passivation et protection du cuivre en solution aqueuses, thèse de doctorat, université Paris 6, 1991.
- [36]: M.Sendo, « Inhibition of copper in sodium nitrate solutions with non toxic inhibitors » *corrosion science* 2008.
- [37]: S.Ramesh, S. Rajeswari and S. Maruthamuthu, « Corrosion inhibition of copper by new triazol phosphonate derivatives », *Applied surface science* 229, 214-225, 2004.
- [38]: M.Scendo, « Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulfate solutions », *corrosion science* 49, 3953-3968, 2007.
- [39]: S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal ,« Electrochemical reduction of the corrosion products formed on copper surface in alkaline-sulphide solutions », *Journal of Alloys and Compounds* 432, 205–210, 2007.

- [40]: Canadian copper & Brass Development Association, « Prevention Of Velocity Effects - Erosion Corrosion and Cavitation », information sheet 97-02.
- [41]: M. Maamouri, « Contribution a l'étude de l'érosion par cavitation dans l'eau », thèse doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne 1989.
- [42]: B. Assouli, « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin », thèse de doctorat, Université IBN TOAFAIL (KENITRA-MAROC), 2002.
- [43]: B.B. Chernov, K.T.Kuzovleva, A.A. Ovsyannikova, Zash. Met. , 21, 52, 1985.
- [44] U. Collisi, H.H. Strehblow, J. Electroanal. Chem. 210, 213, 1986.
- [45] H. P. Leckie, "The anodic polarisation behavior of copper", J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science, 117, 12, 1478-1483, 1970.
- [46] G. Bianchi, P. Longhi, Corrosion Science, 13, 853, 1973.
- [47] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques », Editions Gautiers-Villars, 1963.
- [48]: P. Bernard, «Étude du polissage mécano-chimique du cuivre et modélisation du processus d'enlèvement de matière », thèse de doctorat, École Doctorale Matériaux de Lyon, 2006.
- [49]: J. Rochi, «Couplage entre modelisations et experimentations pour etudier le role de l'oxydation et des sollicitations mecaniques sur la rheologie et les debits de troisieme corps solide cas de l'usure de contacts de geometrie conforme», thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de lyon, 2005.
- [50]: P. Bernard, «Étude du polissage mécano-chimique du cuivre et modélisation du processus d'enlèvement de matière », thèse de doctorat, École Doctorale Matériaux de Lyon, 2006.
- [51]: M. Lebrini, « Synthèses et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », thèse doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, 2005.
- [52]: Véronique Nobel Pujol-Lesieur, thèse de doctorat de l'université paris 6-université pierre et marie curie, 2004
- [53]: P. Bommerbach, « Evolutions des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique », thèse de doctorat, institut national des sciences appliqués de lion, 2005.
- [54]: S. Compe, « couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité étude de l'hydrophile de surface de solide divises et des limites de la technique », thèse de doctorat institut national polytechnique de Toulouse 2004.

- [55]: S. Guillou et R. Makhloufi., « Influence des paramètres d'une loi de comportement d'un fluide rhéo-épaississant sur le coefficient de frottement », Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, Vol. 7, 35-40, 2005.
- [56]: Gregory L et Mc.Intire ; « Critical Reviews in analytical Chemistry », 21, 257-278 1990.
- [57]: Alain Berthod et Joseph Georges, « Nouveau Journal de Chimie », 9, 101-107, 1985.
- [58] : Cristel Onesippe, « étude des systèmes polyelectrolyte / tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide / gaz », thèse de doctorat de l'université Montpellier ii sciences et techniques du Languedoc, 2005.
- [59]: B. C. Smith, J. L. Zakin. B. E. Wilde, "The effect of drag reducing surfactants on corrosion inhibition in district heating systems", Proc. 81th Conference of the International District Heating and Cooling Association, 357-382, 1990.
- [60]: M. Maamouri, « Contribution a l'étude de l'érosion par cavitation dans l'eau », thèse doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne 1989.
- [61]: T. Sourisseau, E. Chauveau and B. Baroux, « Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media», Corrosion Science 47 1097–1117. 2005.
- [62]: J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson, and J. Linden, « Characterization of High-Temperature Oxide Films on Stainless Steels by Electrochemical-Impedance Spectroscopy », Oxidation of Metals, Vol. 50, Nos. 5/6, 1998.
- [63]: Stéphane Gastaud « Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz », thèse de doctorat de L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [64]: Mark E. Orazmen, Nadine Pébère and Bernard Tribollet, « Enhanced Graphical representation of Electrochemical Impedance Data », Journal of the electrochemical society, 153(4) B129-B136, 2006.
- [65]: G. Schmitt, « Drag reduction by corrosion inhibitors N A neglected option for mitigation of flow induced localized corrosion », Materials and Corrosion, 52, 329-343, 2001.
- [66]: V.G. Levich, Editor, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- [67]: H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H. H. Strehblow, Ber. Bunsenger, Phys. Chem., 89, 392, 1985.
- [68] : N. Bellakhal, K. Draou, J. L. Brisset, J. App. Electrochem., 27,414,1997.
- [69]: M.R.G.De Chialvo, S. L. Marchiano, A.J. Arvia, J.App.Electrochem., 14,165,1984.

- [70]: A. Moureau, *Electrochim. Acta*, 26, 1609, 1981.
- [71]: W. D. Bjorndahl, K. Nobe, *Corrosion*, 40,82, 1984.
- [72]: J. Gomez Beccera, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, “the influence of show $\text{Cu}(\text{OH})_2$ phase formation on the electrochemical behaviour of copper in alkaline solution”.
Electrochem. Acta, 33, 613, 1988.
- [73]: R. C. Weast, “Hand book of Chemistry and Physics” 57^{ème} édition C.R.C. Press 1976.
- [74]: D. A. Franck-Kamenetsky, “Diffusion and Heat exchange in chem. Kinetics” Princeton Univ. Press (1955).
- [75] : M.Dupart., Thèse de doctorat d'état, INP Toulouse 1981.
- [76] : Tran Thi Tuyet Mai., Thèse de doctorat, Grenoble 1990.
- [77] : L. Chaal , « Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un compose reducteur de frottement hydrodynamique, dans un milieu NaCl a 3% »,thèse de magister,U.A.M.Bejaia,2001
- [78] : B. Saidani., Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1989.
- [79]: D. Tromans, R. H Sun, “Anodic polarization behaviour of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 11, 3235-3244, 1991.
- [80]: Mikhail Mestechkin, « Lorentz factors and surface permittivity of ionic crystals », *Solid State Sciences* 6, 769–776, 2004.
- [81] : Isabelle FRATEUR, « Réactivité électrochimique et chimique de surfaces oxydées de métaux et alliages, en présence de molécules organiques et de biomolécules en solution aqueuse », Mémoire d'HDR, *UPMC Paris*, 2008.
- [82]: G J Brug, A L G Van Den Eeden, M Sluyters-Rehbach and J H Sluyers, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element», *J Electroanal Chem*, 176, 275-295, 1984.
- [83]: Mark E. Orazmen, Nadine Pébère and Bernard Tribollet, « Enhanced Graphical representation of Electrochemical Impedance Data », *Journal of the electrochemical society*, 153(4) B129-B136 2006.
- [84]: S. V. Gnedenkov and S. L. Sinebryukhov « Electrochemical Impedance Spectroscopy of Oxide Layers on the Titanium Surface », *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 41, No. 8, , pp. 858–865, 2005.
- [85]: P. Tamiasso-Martinhon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, « Thin films of amorphous nitrogenated carbon a-CN_x: Electron transfer and surface reactivity », *Electrochimica Acta* 53, 5752–5759, 2008.