

N° d'ordre : 12/2005-M/CH.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE»
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **Chimie**

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganique**

Par : Melle GUERNICHE Djamila

Sujet

***CORROSION DU CUIVRE ET DE L'ALLIAGE
 $Ti_{65}Cu_{35}$ DANS $NaCl$ 3%. (II) EFFET INHIBITEUR
DU BENZOTRIAZOLE***

Soutenu le 29 /06 /2005, devant le jury composé de :

M. O. BENALI-BAITICH, Professeur, USTHB.

Président

M. A. BENCHETTARA, Maître de Conférences, USTHB.

Directeur de Thèse

M. M. A. LADJOUZI, Maître de Conférences, USTHB.

Examineur

M. S. AMARA, Maître de Conférences, USTHB.

Examineur

Dédicaces

*À mes très chers parents pour leurs conseils et leur présence tout
au long de mon éducation et de ma formation*

À mes chères sœurs

À mes chers frères

À mes nièces et neveux

À mon fiancé

À ma belle famille

À mes très chères amies.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de l'USTHB, dirigé par Mme le Professeur R. KESRI.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame le Professeur R. KESRI pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma plus haute estime à M. A. BENCHETTARA pour m'avoir accueillie dans l'équipe d'Electrochimie-Corrosion. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie, pour son aide précieuse et judicieuse et l'expérience de recherche scientifique dont il me fait bénéficier.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur le Professeur O. BENALI-BAITICH pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Monsieur M. A. LADJOUZI, Maître de Conférences à l'USTHB, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'il en soit chaleureusement remercié.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur S. AMARA, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury ainsi que pour sa contribution à l'élaboration de nos échantillons.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe Electrochimie-corrosion : S. BOUHARA, M. KHETTABE, L. TALBI, S. CHETOUANE, A. LOUAFI et en particulier à M^{mes} F. KELLOU et D. DJADI qui ont toujours fait preuve de bonne volonté pour me prodiguer leur aide et me faire bénéficier de leurs expériences.

Je voudrais également remercier F. HADDAD et A. AOUIZ pour leur aide le long de la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Premier chapitre : Aspects théoriques

I- La corrosion d'un matériau	3
I-1 Définition de la corrosion	3
I-2 La corrosion électrochimique	3
I-2-1 La dissolution du cuivre	4
I-2-2 Comportement électrochimique du titane et ses alliages	10
I-2-3 Conditions nécessaires pour qu'un métal se corrode.....	11
II- Protection par inhibition.....	12
II-1 Introduction.....	12
II-2 Les inhibiteurs	13
III- Méthodes d'études	17
III-1 Introduction.....	17
III-2 Méthodes électrochimiques	17
III-3 La vitesse de corrosion	20
III-3-1 Introduction	20
III-3-2 Détermination de La vitesse de corrosion	21
III-3-3 Les méthodes de calcul de la vitesse de corrosion	22

Deuxième chapitre : Techniques et conditions expérimentales

I- Chaîne électrochimique.....	27
II- La cellule de mesure.....	27
III- Montage à trois électrodes	28
IV- Conditions de travail	30

Troisième chapitre : Résultats et interprétations

A- Comportement électrochimique du cuivre dans une solution aqueuse NaCl 3%.....	32
I- Comportement électrochimique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 3%, en absence d'inhibiteur	32
II- Comportement électrochimique du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3% en présence d'inhibiteur	46
B- Comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans une solution aqueuse NaCl 3%.....	56
I- Comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans une solution aqueuse NaCl 3%, en absence d'inhibiteur	56
II- Etude de l'influence du benzotriazole sur le comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans une solution aqueuse de NaCl 3%.....	60
Conclusion générale.....	69
Bibliographie.....	72

Chapitre I : Aspects théoriques

I La corrosion d'un matériau

I.1 Définition de la corrosion

La corrosion est la détérioration des matériaux métalliques causée par l'environnement dans lequel ils sont utilisés.

I.2 La corrosion électrochimique

Les phénomènes de corrosion peuvent être décrits par des réactions chimiques ou électrochimiques, selon la nature du milieu corrosif.

En présence d'humidité, le processus de corrosion d'un métal comporte deux étapes simultanées : une étape au cours de laquelle des cations des sites anodiques du métal passent du réseau cristallin vers la solution dans laquelle est immergé le métal et une étape au cours de laquelle les électrons cédés par ces cations, réduisent, à partir des sites cathodiques, l'oxydant responsable de la corrosion. Ce processus fait donc intervenir deux demi-réactions électrochimiques au minimum, l'une anodique et l'autre cathodique.

- L'équation de la demi- réaction anodique (oxydation) :



où M_{res} représente les atomes du métal M dans le réseau cristallin et M_{sol}^{n+} les cations hydratés.

- L'équation de la demi- réaction cathodique (réduction):



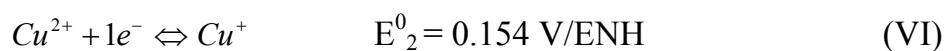
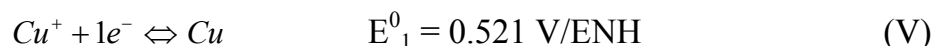
Les principales réactions cathodiques, en solution aqueuse, sont soit la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu corrosif, soit la réduction du proton [14] selon les équations-bilans suivantes:



1.2.1 La dissolution du cuivre

1.2.1.1 Données électrochimiques

En solution aqueuse, les espèces chimiques de l'élément Cu les plus courantes sont Cu^0 (cuivre métallique), Cu^+ (ion cuivreux) et Cu^{2+} (ion cuivrique). Les équilibres électrochimiques entre ces différentes espèces en solution dans l'eau sont représentés par les équations suivantes:



Les potentiels d'équilibre des deux réactions précédentes sont donnés par la formule de Nernst :

$$E_1 = E_1^0 + 0.06 \text{ Log } [Cu^+] \quad (1)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0.06 \text{ Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad (2)$$

L'ion Cu^+ a un caractère amphotère d'oxydo-réduction car il est oxydant par rapport au cuivre, dans le premier équilibre, mais réducteur par rapport à Cu^{2+} , dans le second équilibre. Un tel ion est capable de se dismuter sous certaines conditions et peut donc être peu stable en solution aqueuse, du moins, en absence de complexant, tel que l'ion chlorure. La dismutation de Cu^+ s'écrit:



On définit la constante de dismutation K de l'équilibre (VII) par :

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} \quad (3)$$

Pour que cette dismutation ait lieu, il faut que l'équilibre (VII) soit favorisé dans le sens direct c'est-à-dire, il faut que E_1 soit supérieur à E_2 :

$$0.521 + 0.06 \text{ Log } [Cu^+] > 0.154 + 0.06 \text{ Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} \quad (4)$$

$$0.06 \text{ Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 0.367 \quad (5)$$

$$\text{Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 6.1 \quad (6)$$

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 10^{6.1} \quad (7)$$

$$K < 1.3 \cdot 10^6$$

la condition de dismutation est $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 1.3 \cdot 10^6$.

La présence d'un complexant peut stabiliser l'ion Cu^+ car cette complexation abaisse tant la concentration des ions cuivreux que le rapport $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2}$ ne vérifie plus la condition de dismutation.

Application:

Pour fixer les idées, considérons le cas où $[Cu^{2+}] = 10^{-4}M$. Pour cette concentration la dismutation de Cu^+ est possible si :

$$\frac{10^{-4}}{[Cu^+]^2} < 1.3 \cdot 10^6 \Leftrightarrow [Cu^+] \geq \left(\frac{10^{-4}}{1.3 \cdot 10^6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$[Cu^+] \geq 1.1 \cdot 10^{-5}$$

Si on introduit un complexant tel que l'ion chlorure, le complexe $CuCl$ peut se former en solution selon l'équation:



La formation du complexe entraîne une diminution de la concentration de l'ion cuivreux si bien que la dismutation cesse lorsque $[Cu^+]_{\text{libre}}$ atteint $1.1 \cdot 10^{-5}$ M.

Calculons la concentration de Cl^- pour empêcher la dismutation de Cu^+ initialement présent à la concentration $[Cu^+]_0 = 10^{-3}$ M.

$$K_d = \frac{[Cu^+][Cl^-]}{[CuCl]} \Leftrightarrow [Cl^-] = K_d \frac{[CuCl]}{[Cu^+]} \quad (9)$$

Les équations de conservation de masse sont :

$$[Cu^+]_{\text{libre}} + [CuCl]_{\text{formé}} = [Cu^+]_0 \quad (10)$$

$$[Cl^-]_{\text{libre}} + [CuCl]_{\text{formé}} = [Cl^-]_0 \quad (11)$$

Cl^- étant en excès par rapport à Cu^+ , alors

$$[Cl^-] \gg [Cl^-]_0 \quad (12)$$

$$[CuCl] \gg [Cu^+]_0 \quad (13)$$

$$[Cl^-] = 10^2 K_d$$

1.2.1.2 Comportement électrochimique du cuivre en milieu chloruré

1.2.1.2.1 La réaction anodique:

Le mécanisme de la dissolution du cuivre en milieu chloruré est influencé par la concentration des chlorures présents en solution, indépendamment du pH [16].

A des concentrations, en chlorure, inférieures à 1M, la dissolution anodique du cuivre pur suit le mécanisme suivant [16-18].



A des concentrations supérieures à 1M, les complexes $CuCl_3^{2-}$ et $CuCl_4^{3-}$ peuvent se former en solution [16].

La dissolution du cuivre en milieu acide ou neutre suit le même mécanisme réactionnel conduisant à la formation d'un complexe soluble CuCl_2^- [18-19]. La différence entre les deux milieux, acide et neutre, réside au niveau du développement de couches d'oxyde à la surface métallique. Ces couches d'oxyde se développent seulement en milieu neutre.

Pour déterminer la nature des complexes formés entre Cu^+ et Cl^- présents en solution, lors de la corrosion de l'interface Cu / NaCl 3%, nous avons calculé la concentration des ions Cu^+ accumulés après un temps d'immersion de 30 minutes. La loi de Faraday et la relation entre le courant de corrosion et la vitesse de corrosion permettent le calcul de la concentration molaire de Cu^+ :

$$i_{cor} = n F v_{cor} \Rightarrow v_{cor} = \frac{i_{cor}}{nF} = \frac{n_{\text{Cu}^+}}{St} \quad (14)$$

$$n_{\text{Cu}^+} = \frac{i_{cor} St}{nF} \Rightarrow [\text{Cu}^+] = \frac{i_{cor} St}{nFV} \quad (15)$$

où n_{Cu^+} est le nombre de moles de Cu^+ dissoute,

S , l'aire de la surface de l'électrode

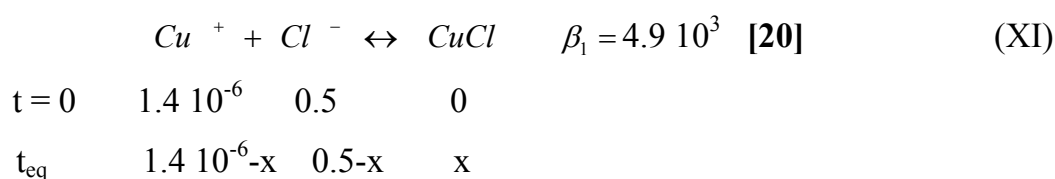
et V , le volume de la solution (0.13L)

A 25°C, la densité du courant de corrosion de cette interface est de $48.8 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ et la surface du cuivre est de 0.21 cm^2 , ce qui donne une concentration molaire :

$$[\text{Cu}^+] = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La concentration initiale des ions Cl^- en solution est de 0.5 M (NaCl 3%).

- *Formation du complexe CuCl*



x: la quantité de Cu^+ complexé.

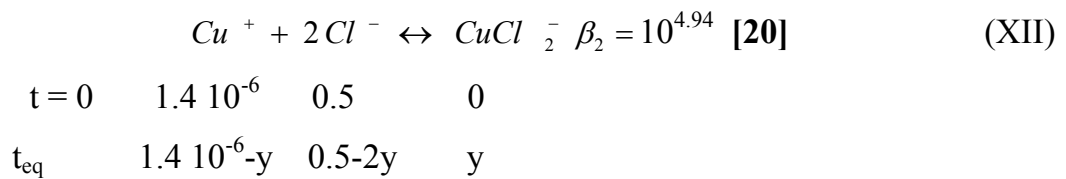
$$\beta_1 = \frac{[\text{CuCl}]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]} \quad (16)$$

$$\beta_1 = \frac{x}{(1.410^{-6} - x)(0.5 - x)} \quad \text{Cl}^- \text{ étant en excès par rapport à } \text{Cu}^+ \quad (17)$$

$$\beta_1 = \frac{x}{(1.410^{-6} - x)(0.5)} \Rightarrow \boxed{x = 1.39 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

La valeur de x, très voisine de la concentration initiale de Cu^+ , montre que la complexation de ce dernier est quantitative

- Formation du complexe CuCl_2^-



y : la quantité de Cu^+ complexé pour former CuCl_2^- .

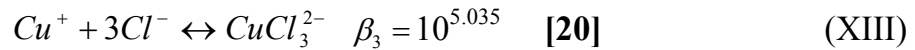
$$\beta_2 = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} \quad (18)$$

$$\beta_2 = \frac{y}{(1.410^{-6} - y)(0.5 - 2y)^2} \quad \text{Cl}^- \text{ étant en excès par rapport à } \text{Cu}^+ \quad (19)$$

$$\beta_2 = \frac{y}{(1.410^{-6} - y)(0.5)^2} \Rightarrow \boxed{y = 1.39 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

La Formation de CuCl_2^- est quantitative.

- Formation du complexe $CuCl_3^{2-}$



$t = 0$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.5	0
t_{eq}	$1.4 \cdot 10^{-6} - z$	$0.5 - 3z$	z

z : la quantité de Cu^+ complexé pour former $CuCl_3^{2-}$.

$$\beta_3 = \frac{[CuCl_3^{2-}]}{[Cu^+][Cl^-]^3} \quad (20)$$

$$\beta_3 = \frac{z}{(1.4 \cdot 10^{-6} - z)(0.5 - 3z)^3} \quad Cl^- \text{ étant en excès par rapport à } Cu^+ \quad (21)$$

$$\beta_3 = \frac{z}{(1.4 \cdot 10^{-6} - z)(0.5)^3} \Rightarrow \boxed{z = 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

Pour que le complexe $CuCl_3^{2-}$ se forme en solution il faut que la concentration des ions Cu^+ initiale soit égale ou supérieur à $1.45 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Dans ces condition le complexe $CuCl_3^{2-}$ ne se forme pas.

Calcul de la répartition des deux complexes $CuCl$ et $CuCl_2^-$



$$K = \frac{[CuCl_2^-]}{[CuCl][Cl^-]} \Rightarrow K = \frac{\beta_2}{\beta_1} \Rightarrow \quad (22)$$

$$\boxed{K = 17.7}$$

$$K [Cl] = \frac{[CuCl_2^-]}{[CuCl]} \Rightarrow [CuCl_2^-] = 8.85 [CuCl] \quad (23)$$

D'après les calculs précédents, les complexes présents en solution, dans le cas de la corrosion du cuivre au contact d'une solution aqueuse de NaCl 3%, sont $CuCl$ et $CuCl_2^-$ dans le rapport $\frac{[CuCl_2^-]}{[CuCl]} = 8.85$.

1.2.1.2.2 La réaction cathodique:

La réaction cathodique en milieu aéré, correspond à la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu corrosif selon l'équation bilan suivante [16, 19] :



En milieu désaéré, la réaction cathodique correspond à la réduction de l'oxygène résiduel qui reste en solution [19].

1.2.2 Comportement électrochimique du titane et ses alliages

Les alliages à base de titane se comportent comme le titane pur [9] et présentent une bonne résistance à la corrosion grâce à la formation spontanée d'une couche d'oxyde passivante TiO_2 de structure rutile [9, 11, 12].

L'addition de Mo et Ta, éléments de valence supérieure à celle du titane, améliore la résistance à l'oxydation de Ti [10, 12].

Parmi ces alliages, $Ti_{(100-x)}Cu_x$ ($x = 66, 50$ et 34 en poids %), ont été étudiés dans une solution de borate à $pH = 9$ par M. Metikos-Hukovic [9]. Cette série d'alliages montre que les composés riches en titane ($x \leq 50$) présentent une passivation spontanée et un comportement similaire au titane pur. Par contre, l'alliage riche en cuivre ($x > 50$) indique l'apparition d'un comportement actif-passif. L'augmentation du cuivre améliore la protection contre la corrosion suite à l'épaississement du film d'oxyde TiO_2 .

Le comportement électrochimique de l'alliage Ti-Cu (2%) dans l'acide phosphorique a été étudié [21] à différentes températures et différentes concentrations de H_3PO_4 . Ti-Cu (2%) présente un comportement actif-passif à toute concentration de l'acide dans l'intervalle de température étudiée (25-55°C). Cette étude montre que l'accroissement de la concentration de l'acide entraîne une augmentation de la densité du courant du pic de passivation et une diminution de la densité du courant de passivation. De plus, cet alliage résiste à la corrosion dans un large domaine de température (entre 25 et 55°C).

Les résultats précédents [9, 21] montrent que la présence du cuivre dans les alliages de titane font apparaître un comportement actif-passif; par contre, le titane pur présente un comportement passif.

1.2.3 Conditions nécessaires pour que le cuivre se corrode

En absence de courant extérieur, un métal peut se corroder s'il existe en solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique (E_{eqc}) soit plus élevé que celui de la réaction anodique (E_{eqa}).

Le métal peut donc se corroder si:

$$E_{eqc} > E_{eqa} \quad (24)$$

Ces potentiels d'équilibre des systèmes réversibles sont donnés par la relation de Nernst appliquée à l'équilibre suivant :



$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (25)$$

R : la constante des gaz parfaits

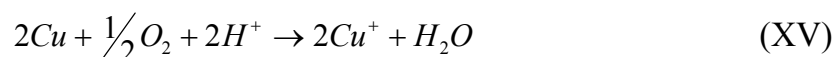
T : température de la solution corrosive (K)

n : nombre de moles d'électrons échangés

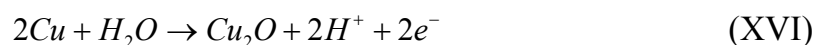
F : Faraday : 96500 C,

En solution aqueuse désaérée de pH proche de la neutralité, le cuivre ne se corrode pas. Si l'on compare les potentiels d'équilibre des couples $2H^+/H_2$ et Cu^+/Cu on trouve que le potentiel du couple Cu^+/Cu ($E_{Cu/Cu^+}^0 = 0.521 \text{ V / ENH}$) est plus positif que celui du couple $2H^+/H_2$ ($E_{H^+/H_2}^0 = -0,42 \text{ V/ENH}$ à pH = 7); alors qu'en présence d'oxygène dissous, le potentiel d'équilibre du couple $\frac{1}{2} O_2/H_2O$ ($E_{O_2/H_2O}^0 = 1.23 \text{ V/ENH}$) est plus positif que celui du couple Cu^+/Cu . Dans ces conditions la corrosion devient possible.

La réaction d'oxydation du cuivre, en milieu aqueux et en absence d'agent complexant, peut avoir lieu selon [15] :



Cette oxydation, dans des conditions particulières (solution aqueuse de pH proche de la neutralité) conduit à la formation d'une couche d'oxyde de cuivre (I) [19].



L'épaisseur de cette couche d'oxyde calculée par coulométrie [17] a une valeur de 2.5 nm.

II Protection par inhibition

II.1 Introduction

La corrosion est le résultat de l'action entre deux partenaires ; le métal ou l'alliage d'une part et le milieu environnant d'autre part. Pour protéger le métal contre la corrosion, on peut agir, entre autres, soit sur la composition de l'échantillon par l'introduction d'un certain nombre d'éléments d'alliage, soit sur la nature de la solution pour réduire son agressivité. Cette seconde solution est possible grâce à des additions de produits en faibles quantités que l'on appelle "*inhibiteurs de corrosion*".

II.2 Les inhibiteurs

II.2.1 définition

Un inhibiteur est une substance chimique qui, ajoutée en faible quantité au milieu corrosif, ralentit ou interrompt le processus de corrosion. Cet additif doit être utilisé en faible quantité afin de ne pas modifier les propriétés physico-chimiques du milieu. On distingue les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes selon qu'ils agissent sur les surfaces anodique ou cathodique de la corrosion ou sur les deux à la fois.

II.2.2 Leur nature chimique

II.2.2.1 Inhibiteurs minéraux

Ce sont généralement des substances oxydantes, appelées *agents de passivation*. Ils agissent en portant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Exemple : les molybdates, les chromates, les nitrites...

II.2.2.2 Inhibiteurs organiques

Ce sont des composés organiques contenant des éléments des groupes V et VI de la classification périodique des éléments (azote, phosphore, oxygène, soufre et sélénium). La structure de ces molécules inhibitrices, comporte au moins une fonction polaire.

II.2.3 Mode d'action des inhibiteurs organiques

L'action inhibitrice de la corrosion est généralement attribuée aux interactions par adsorption entre l'inhibiteur et la surface métallique.

L'adsorption de la molécule inhibitrice (soit sous sa forme neutre, soit sous sa forme ionisée) à la surface du métal est un stade essentiel du mode d'action de

l'inhibiteur. Cette adsorption peut être physique (liaison électrostatique) ou chimique (liaison de coordination).

Dans le premier cas, c'est la charge électrique de la surface métallique comparée à la charge électrostatique portée par l'ion inhibiteur qui fixe la force de la liaison par l'adsorption. Dans le second cas, c'est la comparaison entre le niveau d'énergie des orbitales vides des atomes métalliques superficiels et le niveau d'énergie des orbitales pleines de l'espèce inhibitrice, ainsi que la symétrie de ces orbitales, qui fixent la stabilité de la liaison lors de la chimisorption.

L'inhibiteur organique contribue à former des films superficiels qui s'opposent au transfert des espèces vers la surface du métal, ou à partir de cette surface.

II.2.4 Efficacité inhibitrice

L'efficacité d'un inhibiteur se caractérise par deux paramètres: le pourcentage maximum de l'inhibition et la concentration critique de l'inhibiteur.

Il existe plusieurs expressions de l'efficacité inhibitrice [22]. Se basant sur la polarisation stationnaire, la relation de l'efficacité inhibitrice η est définie par:

$$\eta \% = \frac{i_{\text{cor}} - i_{\text{cor (inh)}}}{i_{\text{cor}}} \times 100 \quad (26)$$

où i_{cor} et $i_{\text{cor (inh)}}$ représentent respectivement, les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

A partir de la résistance de polarisation linéaire, la relation de l'efficacité inhibitrice est:

$$\eta \% = \frac{R_{p(\text{inh})} - R_p}{R_{p(\text{inh})}} \times 100 \quad (27)$$

Dans laquelle R_p et $R_{p(\text{inh})}$ sont respectivement, les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur.

II.2.5 Inhibition du cuivre

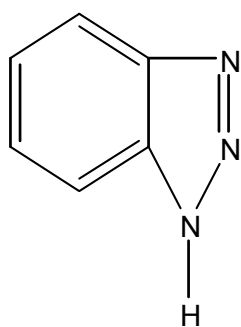
Les composés organiques hétérocycliques contenant l'azote, le soufre et l'oxygène sont souvent utilisés pour protéger le cuivre contre la corrosion [8, 12, 19]. Parmi ces composés, les dérivés triazoles qui sont très utilisés comme inhibiteurs du cuivre et ses alliages [16, 23, 24]. Le benzotriazole est l'inhibiteur du cuivre le plus utilisé dans des milieux variés [3-8, 24, 25].

S. el Issami et ses collaborateurs [25] ont montré, à partir des méthodes électrochimiques et gravimétriques, que les composés de type triazole inhibent la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M. Ils s'adsorbent à la surface métallique du cuivre selon le modèle de l'isotherme de Frumkin. Par contre H. Otmačić et ses collaborateurs [16] montrent que les dérivés d'imidazole protègent le cuivre contre la corrosion au contact d'une solution aqueuse de NaCl 3%. Ses composés de type triazole sont plus efficaces à basse température (entre 25 et 35°C). Ils s'adsorbent à la surface du cuivre selon l'isotherme de Freundlich.

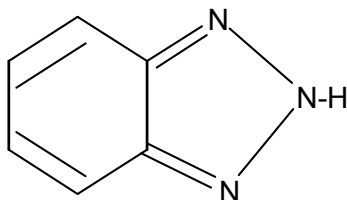
Plusieurs études ont suggéré que le BTAH réagit avec le cuivre pour former un film tridimensionnel Cu(I)-BTAH [5, 8, 26]; son épaisseur varie entre 50 et 5000 Å [8]. Ce film protecteur a été caractérisé comme étant une couche polymérique [8, 17, 24].

II.2.5.1 Généralités sur le benzotriazole

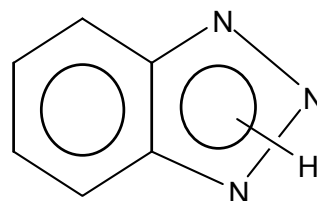
Le benzotriazole est un composé organique de formule brute $C_6H_5N_3$. Il existe selon les formes tautomères suivantes [19]:



(I)



(II)



(III)

(I) est la forme la plus courante.

Sa solubilité dans l'eau pure est de 20 g/l à 25°C et son point de fusion est de 98°C. La constante d'acidité du BTAH est $pK_a = 8.5 \pm 0.05$ et le produit de solubilité du complexe cuivre (I)-BTAH est $pK_s = 19$ [19].

Le benzotriazole est utilisé en archéologie pour la conservation des objets anciens et notamment les bronzes et dans les industries pour le transport ou le stockage du cuivre et ses alliages [1]. L'application la plus importante du BTAH est la réduction de la corrosion du cuivre immergé dans des solutions aqueuses, dans les systèmes de refroidissement à circulation d'eau [2].

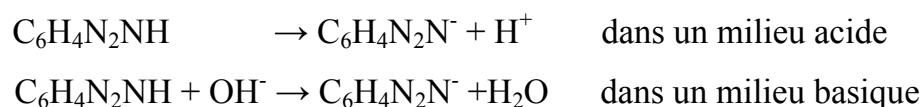
L'inconvénient de cet inhibiteur est sa toxicité [16].

II.2.5.2 Mode d'action du benzotriazole sur le cuivre

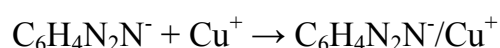
La majorité des travaux consacrés au benzotriazole indiquent que la phase d'adsorption de la molécule sur la surface métallique est une étape essentielle de son efficacité [5, 8, 17, 24]. Cette adsorption est commune à la plupart des molécules organiques.

L'adsorption du benzotriazole sur le cuivre se fait selon les étapes suivantes [15]:

- étape de dissociation :



- étape de complexation :



$C_6H_4N_2N^-/Cu^+$ est un complexe formé en solution. Cette complexation est suivie par une précipitation à la surface métallique du cuivre. Plusieurs études [8, 17, 24] ont montré que l'adsorption n'est pas l'étape finale mais la formation d'une couche polymérique Cu(I)-BTAH.

Par microanalyse X, B. Milet [19] a identifié, en présence du BTAH dans une solution aqueuse de NaCl 0.5 M, les éléments Cu, C, N et O (oxygène de l'air) sur la surface métallique du cuivre. Il a remarqué l'absence de chlore tandis que la présence de carbone et d'azote n'a pas été détectée en absence de BTAH. Ce résultat montre que, en présence du benzotriazole, les ions chlorures ne participent pas à la formation du film protecteur Cu (I)-BTAH.

III Méthodes d'études

III.1 Introduction

La réaction globale de corrosion est le plus souvent, la somme d'un ensemble de réactions partielles faisant intervenir le transport de matière (diffusion, migration et convection), le transfert de charge électrique, des réactions chimiques secondaires (réactions acido-basiques, de précipitation, de complexation ou d'oxydoréduction), d'où la complexité de ce processus qui nécessite alors l'utilisation de plusieurs méthodes d'études, afin de déterminer la vitesse comparative et donc l'étape déterminante du processus.

III.2 Méthodes électrochimiques

Comme dans toute réaction électrochimique, chacune des réactions anodique et cathodique peut être représentée par des courbes courant-tension " $E = f(i)$ " où E est le potentiel de l'interface métal / solution mesuré par rapport à une électrode de référence et i la densité des courants anodique ou cathodique. La densité du courant total i est égale à la somme algébrique des densités des courants anodique et cathodique.

$$i = i_a + i_c \quad (28)$$

avec :

$$i_a = nF v_a \quad (29)$$

$$i_c = -nF v_c \quad (30)$$

d'où :

$$i = nF (v_a - v_c) \quad (31)$$

v_a et v_c étant les vitesses respectives des réactions anodique et cathodique.

Par convention, le courant anodique est compté positivement et le courant cathodique négativement.

III.2.1 Polarisation

Certaines électrodes sont traversées par un courant, elles sont le siège de phénomènes irréversibles. Le terme de polarisation est alors utilisé pour désigner l'ensemble de ces phénomènes irréversibles aux électrodes.

La polarisation (le terme *surtension* est réservé aux systèmes réversibles) est l'écart entre un potentiel à courant non nul $E(I)$ et un potentiel à courant nul $E(I=0)$ d'une interface mixte métal / solution. Ce dernier est également appelé potentiel de dissolution, potentiel libre, potentiel mixte ou potentiel de corrosion (E_{cor}), dans le cas particulier de la corrosion.

$$\pi = E(I) - E_{cor} \quad (32)$$

La polarisation d'un système irréversible dépend de la densité de courant et de la concentration interfaciale de l'espèce électroactive. Elle est en outre modifiée par toute adsorption de gaz, d'ions ou de molécules organiques, ainsi que par la formation d'une couche solide (oxyde ou autre).

Pour un système réversible,



lorsque le courant à l'interface est nul ($I=0$), le potentiel de l'électrode prend une valeur particulière, E_{eq} , appelée potentiel d'équilibre; ce dernier est exprimé par la relation de Nernst :

$$E(I = 0) = E_{\text{eq}} = E_{\text{ox / red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)_0}{(Red)_0} \quad (33)$$

où $(Ox)_0$ et $(Red)_0$ sont respectivement les activités de l'oxydant et du réducteur à la surface de l'électrode.

On définit alors la surtension η , pour les systèmes réversibles, par la relation :

$$\eta = E(I) - E_{\text{eq}} \quad (34)$$

Dans la pratique, nous assimilons la notion de polarisation et la notion de surtension.

De ce fait, on distingue différents types de polarisation. Les plus importants sont :

- la polarisation d'activation ou de transfert de charges,
- la polarisation de concentration ou de diffusion,
- la polarisation de résistance.

II.2.1.1 polarisation de transfert de charges

Elle correspond à une cinétique limitée par le passage des atomes du métal à l'état d'ions et vice versa. Elle est caractéristique de l'ion qui se dépose ou qui passe en solution (L'étape de transfert d'électrons y est cinétiquement déterminante).

Lorsqu'une électrode est portée à un potentiel E différent de son potentiel libre, il se produit un transfert de n moles d'électrons par mole d'atomes de matériau corrodé à l'interface métal / solution selon l'équation :



II.2.1.2 polarisation de diffusion

Cette polarisation correspond à une cinétique limitée par la diffusion d'espèces chimiques du sein de la solution vers l'interface métal / solution ou inversement. Elle est caractérisée par un courant limite de diffusion i_{∞} .

II.2.1.3 Polarisation de résistance

Elle s'explique par la formation d'un film à la surface du métal, quelle que soit sa nature, solide (oxyde) ou gazeuse (H_2 ou O_2 adsorbé). Ce film introduit une résistance supplémentaire.

Ces différents types de polarisation peuvent intervenir en même temps, mais en général l'un d'eux est prédominant.

III.3 La vitesse de corrosion

III.3.1 Introduction

La détermination de la vitesse de corrosion est essentielle pour connaître le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques. En électrochimie, la vitesse de réaction est associée à l'intensité du courant électrique i définie comme étant la quantité d'électricité transférée par unité de temps et de surface.

$$i = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = n \cdot F \cdot v \quad (35)$$

avec

i : densité du courant électrique total circulant entre l'électrode de travail et la contre -électrode,

n : nombre de moles d'électrons échangés,

F : Faraday : 96500 C,

v : vitesse de la réaction cinétiquement déterminante (mol/cm².s),

A : l'aire de la surface de l'électrode de travail exposée à la solution corrosive.

III.3.2 Détermination de La vitesse de corrosion

Les phénomènes de la corrosion étant généralement déterminés par des réactions de transfert de charges, la densité du courant global i est donnée par la relation de Butler -Volmer, valable pour un système réversible:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \left(- \frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (36)$$

avec:

α, β : coefficients de transfert anodique et cathodique.

n : nombre de moles d'électrons échangés au cours des réactions anodique et cathodique.

η : la surtension.

i_0 : la densité du courant d'échange.

Cette relation peut être élargie avec une bonne approximation, à un système irréversible constituée à la surface de laquelle l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant ont lieu. La densité du courant d'échange i_0 est alors remplacée par la densité du courant de corrosion i_{cor} , et la relation (36) devient :

$$i = i_{cor} \left[\exp \frac{\alpha_a n_a F \pi}{RT} - \exp \left(- \frac{\beta_c n_c F \pi}{RT} \right) \right] \quad (37)$$

α_a : coefficient de transfert anodique de la réaction d'oxydation du métal,

β_c : coefficient de transfert cathodique de la réaction de réduction de l'oxydant présent dans la solution,

La loi de Faraday permet de calculer la masse du métal dissous par unité de temps et de surface, en fonction de la densité du courant de corrosion i_{cor} :

$$m = \frac{M i_{cor} St}{n.F} \quad (38)$$

où M est la masse atomique du métal.

On peut également exprimer la vitesse de corrosion par la réduction d'épaisseur:

$$e = 3,17.10^{-9} \frac{M i_{cor}}{n F \rho} \quad (39)$$

avec :

e : perte d'épaisseur exprimée en (mm/an),

M : masse atomique du métal en (g.mol⁻¹),

i_{cor} : densité du courant de corrosion en (A.cm⁻²),

ρ : masse volumique du métal en (g.cm⁻³),

III.3.3 Les méthodes de calcul de la vitesse de corrosion

III.3.3.1 A partir des pentes de Tafel

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiels suffisamment éloignés du potentiel de corrosion E_{cor} .

Ces domaines appelés domaines de Tafel s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation (37) en considérant que la polarisation est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions partielles soit négligeable par rapport à l'autre.

- Dans le cas d'une polarisation anodique, le courant global est approximativement égal au courant anodique.

$$i \approx i_a = i_{cor} \exp \frac{\alpha_a n_a F \pi}{RT} \quad (40)$$

- Dans le cas d'une polarisation cathodique, le courant global est approximativement égal au courant cathodique.

$$i \approx i_c = i_{cor} \exp \left(-\frac{\beta_c n_c F \pi}{RT} \right) \quad (41)$$

Le logarithme décimal des deux équations précédentes donne deux expressions linéaires appelées "*droites de Tafel*" :

$$\log_{10} i_a = \frac{\pi}{b_a} + \text{Log}_{10} i_{cor} \quad (42)$$

$$\log_{10} |i_c| = -\frac{\pi}{b_c} + \text{Log}_{10} i_{cor} \quad (43)$$

avec:

$$b_c = \frac{2,3RT}{\beta_c n_c F} \quad \text{et} \quad b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_a F}$$

b_a et b_c sont appelées *pentés de Tafel anodique et cathodique*, respectivement.

En coordonnées semi-logarithmiques, les expressions $\log i = f(E)$ dans les domaines de Tafel, sont des droites de pentes b_a (branche anodique) et b_c (branche cathodique). Les prolongements de ces droites se coupent en un point de coordonnées $E = E_{\text{cor}}$, $\log i = \log i_{\text{cor}}$, comme le montre la figure (2).

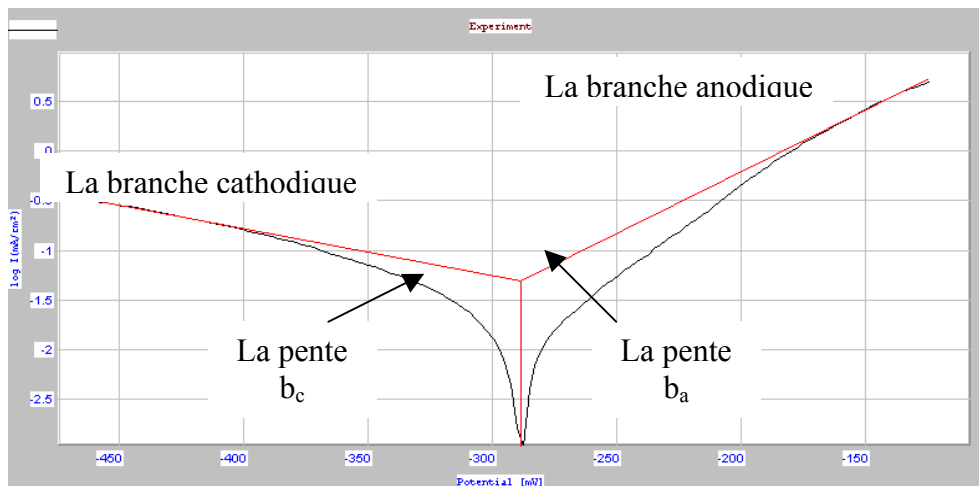


Figure (2) : courbe globale de polarisation potentiodynamique de l'interface
Cu / NaCl 3%, 25°C, aéré.

Dans la plupart des cas, la réaction cathodique ne modifie pas la nature de surface de l'électrode de travail, par contre, la réaction anodique comprend souvent une étape de dissolution de l'électrode suivie d'une étape de dépôt d'oxydes qui modifient la surface de travail métal / solution. Pour minimiser ces altérations, les courbes potentiodynamiques sont tracées dans le sens cathodique-anodique afin de pouvoir considérer la surface de travail comme constante au moins dans le domaine cathodique non affecté encore et le début du domaine anodique.

Domaine d'application des lois de Tafel

L'hypothèse fondamentale de la détermination de la vitesse de corrosion à partir de la polarisation est la vérification des lois de Tafel pour les processus anodique et cathodique. Elle implique que :

- les réactions anodiques et cathodiques soient intégralement sous le contrôle du transfert de charge.
- les lois de Tafel soient vérifiées sur au moins une décade de courant.

- la courbe globale de polarisation doit présenter deux portions linéaires aux potentiels $|\pi| \geq 118 / n$.

Car pour un régime d'activation pur et pour un système réversible

$$i_e = i_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \left(-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \right]$$

$$\eta \rightarrow +\infty \exp \left(-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad i_a \approx i_0 \exp \left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)$$

Rechercher l'intervalle de η à 1% près : $\frac{\Delta i}{i} \leq 0.01$

$$\Delta i = i_e - i_a = i_0 \exp \left(-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\Delta i}{i_a} = \frac{i_0 \exp \left(-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right)}{i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)} \leq 0.01$$

$$\exp \left[-\frac{n F \eta}{RT} (\alpha + \beta) \right] \leq 0.01 \quad \Leftrightarrow \quad \eta \geq -\frac{RT \ln 0.01}{n F}$$

A 25°C :

$$\eta \geq -\frac{8.31 \times 298 \times \ln 0.01}{n \times 96500} \quad \Leftrightarrow \quad \eta \geq \frac{0.118}{n} V \quad \Leftrightarrow \quad \eta \geq \frac{118}{n} mV$$

III.3.3.2 A partir de la résistance de polarisation

La méthode de la polarisation linéaire permet de calculer la densité du courant de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif donné à partir de la valeur de la pente de la tangente à la courbe intensité-potentiel, au potentiel de corrosion, du système considéré.

Dans le cas d'une cinétique de transfert de charge, le développement limité au premier ordre de la relation (37) au voisinage du potentiel de corrosion E_{cor} donne la formule de Stern et Geary :

$$i = \frac{2.3(b_a + b_c)}{b_a b_c} i_{cor} (E - E_{cor}) \quad (44)$$

Soit:

$$\frac{di}{dE} = \frac{2.3(b_a + b_c)}{b_a b_c} i_{cor} \quad (45)$$

D'où :

$$\frac{dE}{di} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{i_{cor}} \quad (46)$$

Le rapport $\frac{dE}{di}$ correspond à une résistance appelée *résistance de polarisation* notée R_p , elle est assimilée à une résistance d'activation.

La formule de Stern et Geary devient alors :

$$i_{cor} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (47)$$

Cette résistance peut être obtenue expérimentalement en imposant une surtension de quelques millivolts de part et d'autre du potentiel de corrosion.

L'avantage de la méthode de la résistance de polarisation est dû à la rapidité et la conservation de l'état de surface car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel. Effectivement, un balayage sur un intervalle de ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion permet de tracer la courbe intensité-potentiel et d'obtenir la valeur de la résistance de polarisation R_p comme le montre la figure (3).

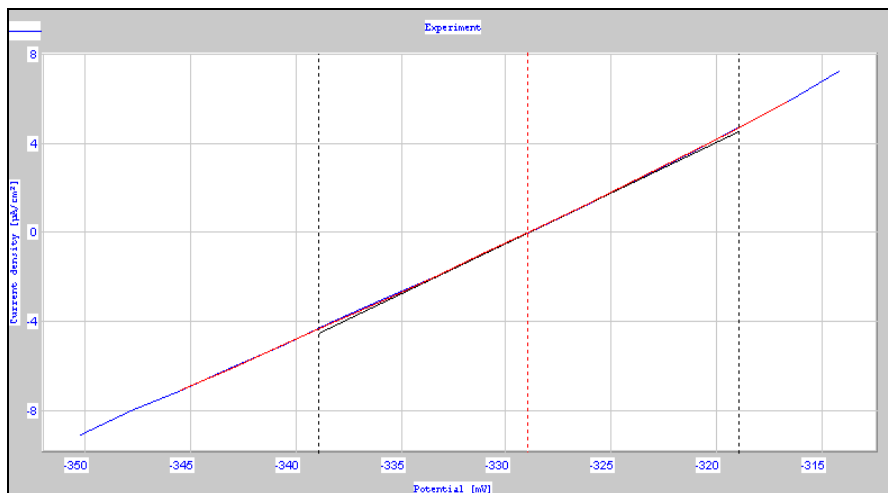


Figure (3) : courbe de polarisation potentiodynamique au voisinage de E_{cor} de l'interface Cu / NaCl 3%, 25°C, aéré.

La valeur de la densité du courant de corrosion i_{cor} est ensuite calculée à l'aide de la formule (47) connaissant les pentes anodique et cathodique de Tafel.

DEUXIEME CHAPITRE

Techniques et conditions expérimentales

I Chaîne électrochimique

Notre travail a été effectué au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué d'un potentiostat PGP 201 piloté par un logiciel Voltamaster 4.0. La chaîne électrochimique est représentée par la figure (4).

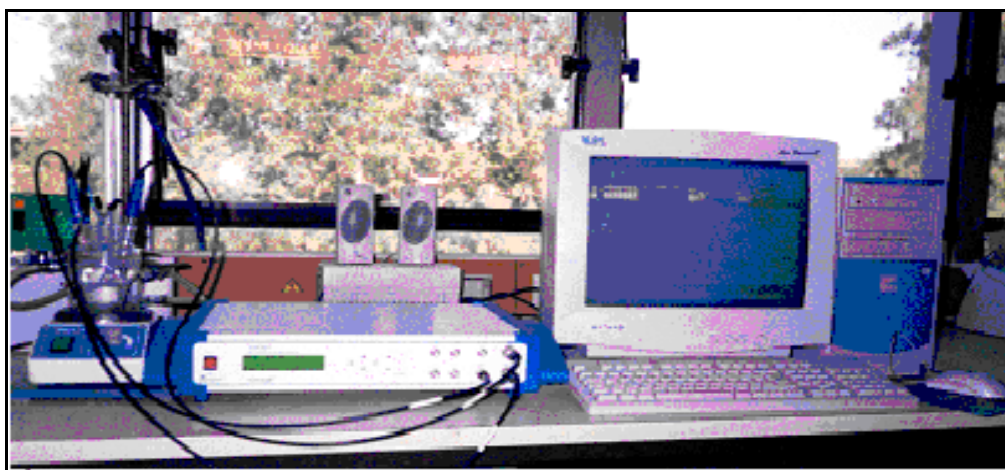


Figure (4) : Photographie de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer Analytical.

II La cellule de mesure

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule en verre pyrex thermostatable de contenance 250 mL, à double paroi. Elle est de forme cylindrique, munie d'un couvercle à cinq entrées permettant l'accès de l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode). Les deux autres entrées servent à introduire un thermomètre et le flexible à gaz.

III Montage à trois électrodes

Deux types de montages électriques peuvent être utilisés en électrochimie : le montage à deux électrodes (une électrode de travail et une électrode de référence) ; ce type de montage est utilisé en milieu très conducteur ou lorsque la réaction d'électrode génère un courant extrêmement faible [27]. Dans les autres cas, un montage à trois électrodes (électrodes de travail, de référence et auxiliaire) est nécessaire pour minimiser la chute ohmique et déterminer correctement le potentiel de l'électrode de travail.

Les courbes intensité-potentiel correspondent à la mesure du courant électrique circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode et du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

III.1 Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire (contre-électrode) utilisée est un fil de platine de 1mm de diamètre et 8mm de longueur, de marque Radiometer, type XM 110.

III.2 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), de marque Radiometer, type XR 110.

III.3 Electrode de travail

III.3.1 composition

Les matériaux étudiés sont le cuivre pur et un alliage binaire $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$. Le cuivre pur est de forme cylindrique avec une surface de 0.21 cm^2 . L'alliage étudié a été élaboré au Laboratoire de Métallurgie Structurale à partir de métaux purs dans un four à arc type BUHLER MAMI, sous atmosphère d'argon.

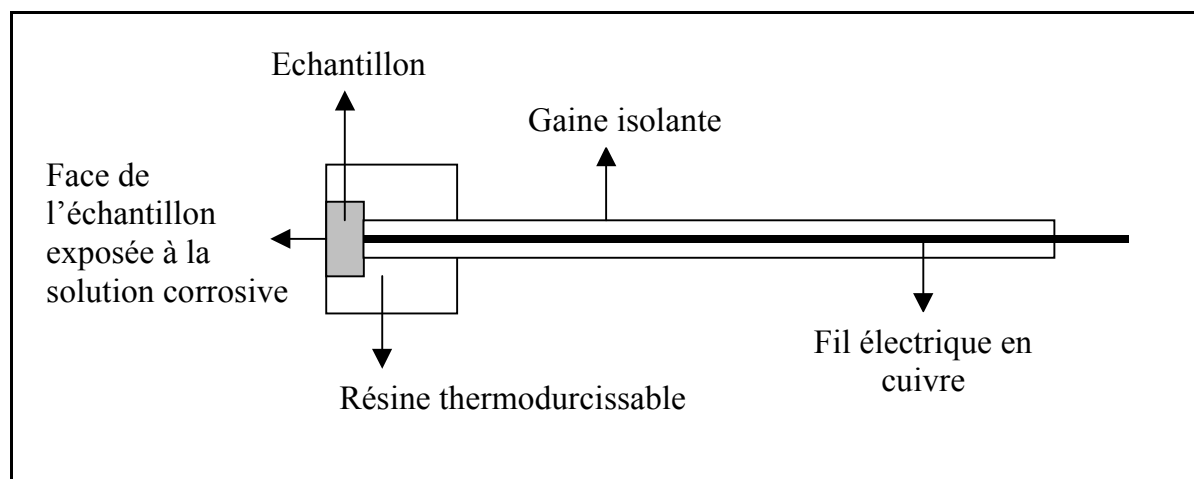
La composition des échantillons étudiés est donnée dans le tableau (1) suivant :

Tableau (1) : Composition des échantillons étudiés.

échantillons	Composition (atm %)	
	Ti	Cu
Cu pur	-	99.99
Ti ₆₅ Cu ₃₅	65	35

III.3.2 Confection de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée par l'échantillon; celui-ci est soudé à l'aide de l'étain à un fil de cuivre assurant le contact électrique avec la chaîne de mesure. La section base de l'électrode de travail est exposée au milieu corrosif tandis que les autres faces sont isolées par enrobage avec une résine thermodurcissable (figure (5)).

**Figure (5) :** Schéma de l'électrode de travail.

Les aires des surfaces du cuivre pur et de l'alliage Ti₆₅Cu₃₅ sont données dans le tableau (2).

Tableau (2) : Aires des Surfaces exposées à la solution corrosive.

échantillons	Ti ₆₅ Cu ₃₅	Cu
Surface (cm ²)	2.27	0.21

III.3.3 Préparation des échantillons

Afin d'avoir une surface reproductible, l'échantillon est poli à l'aide d'une polisseuse Presi type Mecapol 2B, sous un filet d'eau, avec du papier abrasif de granulométries décroissantes 240, 800 et 1200. Le polissage est ensuite affiné sur feutrine au moyen d'une suspension d'alumine de 1 μm . Après polissage, l'échantillon est rincé à l'eau puis à l'eau bidistillée avant chaque essai.

IV Conditions de travail

IV.1 Milieu corrosif

Notre étude a été réalisée en solution aqueuse de chlorure de sodium 3% ($\approx 0.5\text{M}$). Cette solution a été préparée à partir de NaCl (produit Fluka), avec une pureté de 99.5 %, et d'eau bidistillée. Le volume de la solution est de 130 ml.

IV.2 Agitation

Tous nos essais électrochimiques sont soumis à une agitation, afin d'assurer l'homogénéisation de la solution au voisinage de l'électrode de travail et d'obtenir un régime hydrodynamique reproductible.

IV.3 Temps d'immersion

Avant chaque essai électrochimique, les échantillons sont immergés dans la solution pendant 30 minutes, temps au bout duquel le potentiel libre se stabilise.

IV.4 Vitesse de balayage

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique ont été tracées avec une vitesse de 1 mV/s. Cette vitesse de balayage du potentiel assure un régime stationnaire.

IV.5 Température de travail

Le comportement électrochimique de Cu et de $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$ a été étudié entre 25 et 55°C.

IV.6 Dégazage

Pour les mesures réalisées en milieu désaéré, le dégazage de la solution a été effectué par un barbotage d'azote à fort débit dans la solution pendant 15 minutes pour chasser l'oxygène initial suivi du maintien d'un courant d'azote de faible débit, au-dessus de la solution, afin d'empêcher la redissolution de l'oxygène de l'air dans la solution.

IV.7 L'inhibiteur

L'inhibiteur choisi est le benzotriazole (BTAH) de marque Aldrich, de pureté égale à 99%. Cet inhibiteur a été employé à différentes concentrations (entre $3 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} M).

TROISIEME CHAPITRE

Résultats et interprétation

A. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE NaCl 3% :

Afin de comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion du cuivre par le benzotriazole en milieu NaCl 3%, il est important d'étudier au préalable le comportement du cuivre en absence d'inhibiteur dans ce même milieu.

I Comportement électrochimique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 3%, en absence d'inhibiteur

Nous allons étudier dans cette première partie le comportement électrochimique du cuivre au contact d'une solution aqueuse de NaCl 3% en absence d'inhibiteur. L'influence de l'oxygène et de la température (entre 25 et 55°C) sur la vitesse de corrosion du cuivre est mise en évidence.

I.1 Comportement électrochimique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 3%, en absence d'inhibiteur, à 25°C

La figure (6) représente la courbe globale de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%.

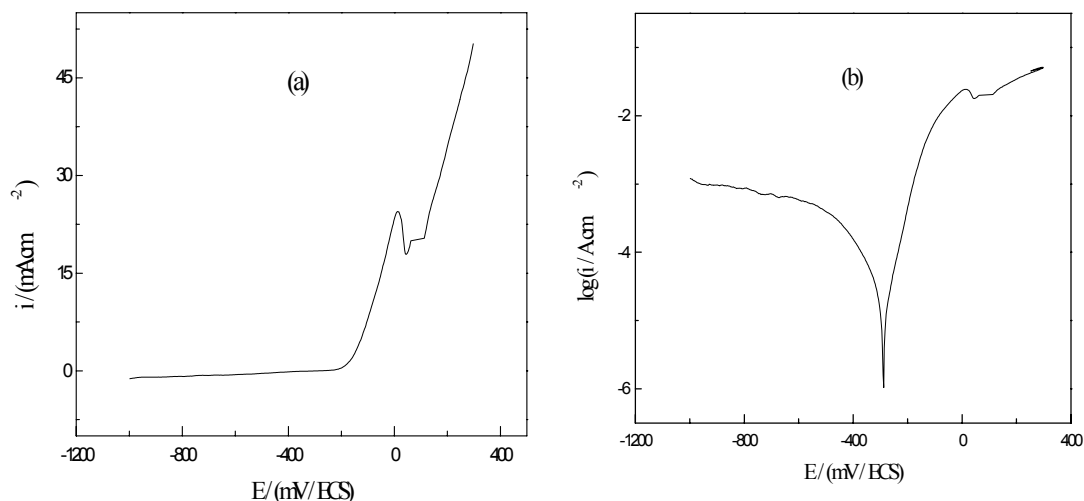


Figure (6): Courbe globale de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, en absence d'inhibiteur, à 25°C, (a) : La représentation linéaire, (b) : la représentation semi-logarithmique

Les pentes anodique et cathodique sont définies dans le domaine tafélien.

La branche anodique présente un pic caractéristique de la formation de Cu (I) [21] à $E = +15.5$ mV.

La branche anodique de la courbe linéaire de la figure (6a), montre que la dissolution continue du cuivre se fait en deux étapes.

La première étape qui s'étale de E_{cor} à 15 mV/ECS est une oxydation à cinétique rapide.

La dissolution anodique du cuivre suit le mécanisme suivant [16-18]:



La branche cathodique de la courbe représentée par la figure (6) correspond à la réduction électrochimique de l'oxygène dissous dans la solution aqueuse de NaCl 3%, selon l'équation -bilan :



Cette branche montre que la cinétique de réduction de l'oxygène sur le cuivre est très lente.

La comparaison des cinétiques, montre que pour une même polarisation $|\pi| = 200$ mV, le courant d'oxydation du cuivre en Cu^+ est 25 fois plus grand que celui de la réduction de l'oxygène.

I. 2 Influence de l'oxygène dissous sur le comportement électrochimique du cuivre dans NaCl 3% :

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique du cuivre dans NaCl 3%, en milieu aéré et désaéré à 25°C sont représentées par la figure (7) :

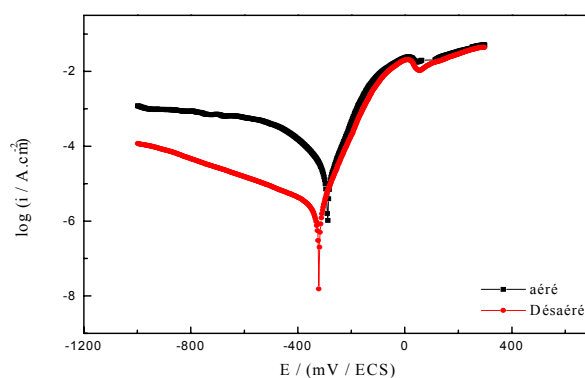


Figure (7) : Courbes globales de polarisation potentiodynamique de Cu/NaCl 3%, en solution aérée et désaérée, à 25°C.

Les paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre, obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel aux potentiels de corrosion sont donnés dans le tableau (3) :

Tableau (3) : Paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre dans NaCl 3%, aérée et désaérée, à 25 °C.

	$E_{\text{cor}} /$ (mV/ECS)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_p /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Milieu aéré	-289	70	-212	48.8	890
Milieu désaéré	-321	65	-355	2.7	10 390

L'analyse des résultats conduit aux constations suivantes :

- En absence d'oxygène, le potentiel de corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% est plus cathodique que celui en sa présence (déplacement d'environ 30mV).
- La branche anodique obtenue en milieu désaéré est pratiquement superposable à celle obtenue en milieu aéré, cela signifie que l'oxygène n'influe pas ou très peu sur le mécanisme de dissolution du cuivre (pentes anodiques très voisines), mais qu'elle ralentit considérablement la corrosion.
- La densité du courant de corrosion de l'interface Cu / NaCl 3% à 25°C, en présence d'oxygène dissous est de $48.8 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Un barbotage d'azote dans la cellule de mesure (130 ml) fait baisser la densité du courant de corrosion à $2.7 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Cela montre que le dégazage de la solution dans ces conditions, élimine l'oxygène à plus de 99.9 % (sachant qu'au palier de diffusion $i_{\text{red}} = k [\text{O}_2]$). Le courant de corrosion mesuré après dégazage correspond donc au courant de réduction de l'oxygène résiduel (0.1 % de la quantité dissoute à 25°C). Nous pouvons dire que le cuivre dans NaCl 3% résiste mieux à la corrosion en solution désaérée.
- La résistance de polarisation augmente en absence d'oxygène. Cette augmentation confirme la diminution de la vitesse de corrosion en milieu désaéré.

I. 3 Influence de la température sur le comportement électrochimique du cuivre dans une solution aérée de NaCl 3%

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique du cuivre dans NaCl 3% entre 25 et 55°C sont représentées par la figure (8) :

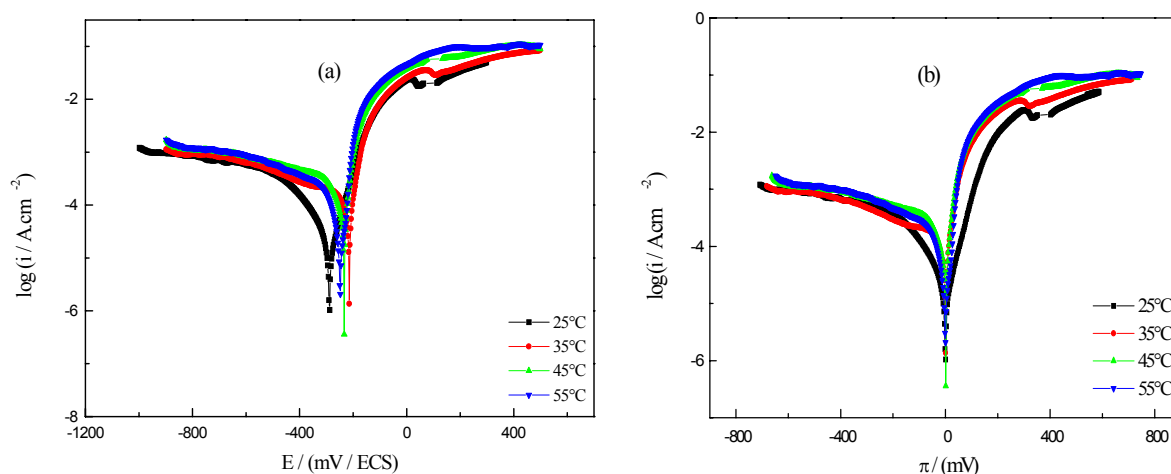


Figure (8): Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface Cu/NaCl 3%, aérée, à différentes températures; (a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

1.3.1 Etude des branches anodiques

La densité des courants anodiques augmente au fur et à mesure que la température s'élève. D'autre part, la baisse en oxygène n'affectant pas les courants des branches anodiques (paragraphe I 2), l'augmentation de la densité des courants anodiques n'est attribuable qu'à l'effet exclusif de la température.

Pour étayer cette hypothèse, la courbe $\ln(i_{\text{anod}})$ pour une polarisation donnée a été tracée en fonction de $\frac{10^3}{T}$.

A titre d'exemple, le tableau suivant donne la densité des courants anodiques à différentes températures correspondant à une polarisation $\pi = +400$ mV.

Tableau (4) : Variation de la densité du courant anodique en fonction de la température entre 25 et 55°C.

Température /°C	25	35	45	55
$i_{\text{anod}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	18.44	24.15	29.79	35.52

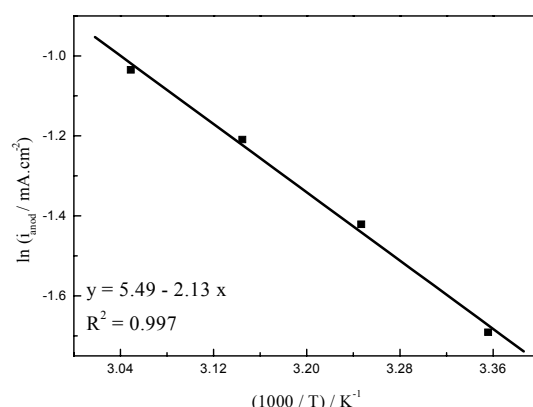


Figure (9) : Variation de $\ln(i_{anod})$ en fonction de $10^3/T$, pour $\pi = +400$ mV à l'interface Cu / NaCl 3% aérée.

La variation $\ln(i_{anod})$ en fonction de la température est parfaitement linéaire ($R^2 = 0.997$), ce qui prouve que l'équation d'Arrhénius est bien vérifiée dans l'intervalle (25-55°C). En outre, comme la concentration en oxygène baisse avec l'augmentation de la température, nous concluons que l'oxygène n'a pas d'effet sur la cinétique des branches anodiques et par conséquent l'hypothèse faite précédemment (voir paragraphe I 2) est vérifiée.

Un élargissement du pic anodique au fur et à mesure que la température augmente et son déplacement vers des potentiels plus anodiques est enregistré. L'élargissement du pic anodique signifie que la quantité d'électricité consommée au niveau du potentiel du pic est de plus en plus importante avec l'élévation de température.

1.3.2 Etude des branches cathodiques

Les branches cathodiques sont superposables dans l'intervalle $\pi = [0, -70$ mV] bien que la température soit passée successivement à 35, 45 et 55°C; au-delà de cette polarisation, les branches cathodiques ne se séparent que légèrement.

Or, de manière générale, la densité des courants de réduction dépend à la fois de la température et de la concentration en oxygène (moteur de la corrosion). Elle augmente avec l'élévation de la température et diminue avec la baisse de la concentration en oxygène. La quasi superposition des branches cathodiques de la

figure (8) nous oblige à émettre l'hypothèse selon laquelle l'effet de l'augmentation de température entre 25 et 55°C est presque totalement compensé par une baisse de la concentration en oxygène dissous.

Pour quantifier la diminution d'oxygène suite à l'élévation de température entre 25 et 55°C, le protocole suivant a été mis au point:

La vague de réduction électrochimique de l'oxygène dissous a été analysée dans une solution aqueuse de NaCl 3%, sur microélectrode d'or à disque tournant, par voltamétrie linéaire, à 3500 tours / minute et une vitesse de balayage en potentiel de 1.25mV/s.

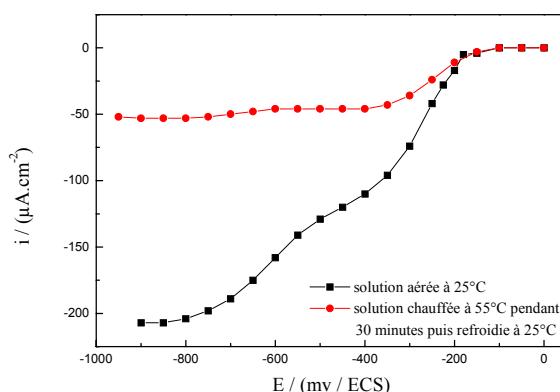


Figure (10): voltammogramme de la réduction du dioxygène dissous sur l'interface Au / NaCl 3%, aérée.

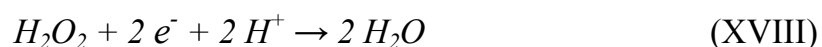
Dans une première manipulation, il a été enregistré le voltammogramme de la réduction du dioxygène dissous dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, à 25°C (Fig(10)).

Le voltammogramme de la réduction de l'oxygène à 25°C, montre la présence de deux vagues successives; la première vague qui s'étale de -100 mV/ECS à -400 mV /ECS est attribuée, à la réduction de O₂ en H₂O₂ selon l'équation bilan :



Vers -400 mV la présence d'un point d'inflexion qui est la trace du palier de diffusion de H₂O₂.

La deuxième vague est attribuée à la réduction cathodique de l'eau oxygénée formée in-situ ; elle s'étale de -400 à -900 mV/ECS. Cette réduction se fait selon l'équation bilan :



Une deuxième manipulation a consisté à porter la température de la solution de NaCl 3% à 55°C et de la maintenir pendant 30 minutes. Après cela, nous envoyons un courant d'azote au-dessus de la solution de manière à empêcher l'oxygène atmosphérique de diffuser dans la solution préalablement chauffée à 55°C . Ensuite, la solution est refroidie à 25°C , au bain thermostaté. Après avoir effectué ces opérations (chauffage à 55°C , atmosphère d'azote au-dessus de la solution et refroidissement à 25°C), nous avons enregistré le voltammogramme de la réduction de la solution, dans les mêmes conditions de rotation de l'électrode et du balayage en potentiel. Ce dernier voltammogramme révèle une diminution en valeur absolue importante du courant de réduction de l'oxygène, à tout potentiel. A -400 mV/ECS, le courant de réduction a chuté de 115 à $45 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Cela signifie qu'au cours du chauffage de la solution de 25 à 55°C , une quantité importante d'oxygène a été éliminée. Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle la quasi-superposition des branches cathodiques était due à une baisse de concentration de l'oxygène dissous dans la solution.

1.3.2.1 Effet exclusif de la température

Comme il a été montré précédemment, l'élévation de la température est toujours accompagnée par une baisse de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu corrosif. Le découplage de l'effet de température et de l'effet de la concentration en oxygène, nous permettra d'étudier séparément la contribution de chaque effet. Pour étudier l'effet de la température, entre 25 et 55°C , un protocole expérimental a été mis au point selon lequel, la concentration en oxygène dissous, a été maintenue constante malgré la variation de température.

Ce protocole consiste, en une première étape, à chauffer une solution aqueuse aérée de NaCl 3% de 25°C à 55°C et d'enregistrer, dans une seconde étape, la branche cathodique de l'interface Cu / NaCl 3% relative à la réduction de l'oxygène à sa

concentration résiduelle à 55°C. Après avoir enregistré la branche cathodique à 55°C, et pour maintenir constante cette concentration résiduelle en dioxygène, dans une troisième étape, un courant d'azote a été envoyé au-dessus de la solution aqueuse de NaCl, maintenue à 55°C, de manière à empêcher l'oxygène atmosphérique de diffuser dans la solution de NaCl lors de son refroidissement de 55 à 45°C. Après avoir maintenu la température de la solution à 45°C, nous avons enregistré, dans une quatrième étape, à cette même température, la branche cathodique de réduction en présence d'oxygène à la concentration résiduelle qu'il avait à 55°C. Ensuite, nous avons procédé à l'enregistrement des branches cathodiques de réduction de l'oxygène résiduel après avoir refroidi la solution successivement à 35°C et 25°C selon la même procédure qu'entre 55 et 45°C ; étant entendu que le maintien du courant d'azote au-dessus de la solution corrosive permet à l'oxygène de rester, dans tout l'intervalle de température, à la même concentration résiduelle qu'il avait à 55°C.

Le protocole précédent a permis de maintenir constante la concentration en oxygène pendant le refroidissement de la solution entre 55 et 25°C, l'évolution des branches cathodiques n'est donc due qu'au seul effet de température. Pour rappeler que cet effet de température n'est pas accompagné d'un effet d'oxygène comme c'est toujours le cas en solution aérée, il est convenu de le qualifier d'*effet exclusif de température*. Les branches cathodiques ainsi obtenues à 25, 35, 45 et 55°C à une concentration constante en oxygène sont représentées dans la figure (11):

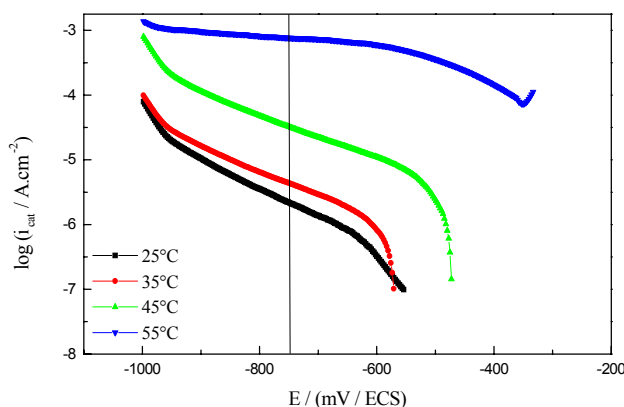


Figure (11): Effet pur de température entre 25 et 55°C sur les courants cathodiques, à une concentration constante en oxygène.

La figure (11) montre qu'une élévation linéaire de la température induit une augmentation exponentielle de la densité des courants cathodiques à potentiel constant. Pour déterminer le profil de l'augmentation de la densité du courant cathodique avec l'élévation de température entre 25 et 55°C à une concentration constante en oxygène, nous avons tracé la courbe $|i_{cat}| = f(T)$ à $E = -750$ mV/ECS (figure (12)).

Tableau (5) : Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la température entre 25 et 55°C, à une concentration constante en oxygène.

Temperature/ °C	25	35	45	55
$(10^3 / T) / K^{-1}$	3.36	3.25	3.14	3.05
$-i_{cat} / (\mu A.cm^{-2})$	2.24	4.36	33.1	758

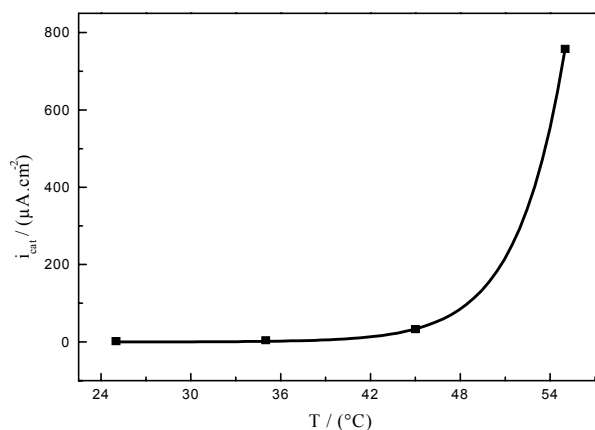


Figure (12): Variation du courant cathodique en fonction de l'augmentation de la température entre 25 et 55°C.

Le profil exponentiel de $|i_{cat}| = f(T)$ montre que l'équation d'Arrhénius, appliquée à l'effet de température, est vérifiée dans l'intervalle 25- 55°C.

$$i_T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (48)$$

i_T : Densité du courant cathodique à une température T.

A: Constante.

E_a : Energie d'activation.

Cette équation est strictement applicable en absence de tout autre effet sur le courant que celui de la température.

1.3.2.2 Effet pur d'oxygène

Pour mettre en évidence, sur les branches cathodiques, l'effet de la baisse de la concentration de l'oxygène dissous dans la solution suite à l'élévation de la température entre 25 et 55°C, nous avons réalisé le protocole suivant :

Dans une première manipulation, nous avons enregistré la branche cathodique de réduction de l'oxygène à l'interface Cu / NaCl 3% aérée, à 25°C. Une deuxième manipulation a consisté à chauffer la solution de NaCl 3% à 35°C pendant 30 minutes. Ensuite, nous avons envoyé un courant d'azote au-dessus de la solution de manière à empêcher l'oxygène atmosphérique à diffuser dans la solution de NaCl 3% pendant son refroidissement de 35 à 25°C. Après refroidissement, nous avons enregistré la branche cathodique de cette même interface à 25°C. Cette dernière branche correspond à la réduction à 25°C en présence de la concentration d'oxygène dissous à 35°C. Nous reprenons les mêmes étapes pour 45 et 55°C.

Les branches cathodiques obtenues à 25°C et relatives à la réduction de l'oxygène dissous à 25, 35, 45 et 55°C sont représentées par la figure (13):

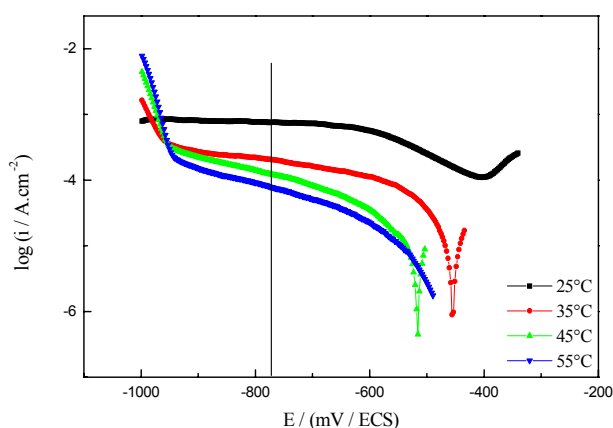


Figure (13): Courants cathodiques mesurés à 25°C, pour des concentrations d'oxygène dissous à 25, 35, 45 et 55°C.

La figure (13) montre que lorsque la température augmente, les courants de réduction à un potentiel donné diminuent.

Pour déterminer le profil de la baisse du courant cathodique à 25°C en fonction de la baisse de la concentration d'oxygène dissous à $T = 25, 35, 45$ et 55°C , nous avons tracé la courbe $i_{\text{red}} = f([O_{2(T)}])$ à -750 mV/ECS figure (14) :

Tableau (6) : Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la baisse en oxygène.

$[O_2]_{(T^\circ\text{C})}$	$[O_2]_{25}$	$[O_2]_{35}$	$[O_2]_{45}$	$[O_2]_{55}$
$-i_{\text{cat}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.75	0.19	0.11	0.07

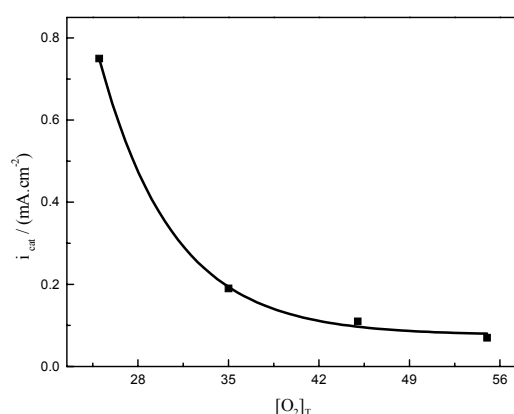


Figure (14): Variation du courant cathodique en fonction de la baisse de la concentration d'oxygène à 25, 35, 45 et 55°C .

Le profil de cette courbe indique une diminution exponentielle du courant, à 25°C , avec la baisse de la concentration en oxygène, dans l'intervalle de température étudié.

1.3.2.3. Influence simultanée des deux effets

Les deux protocoles précédents ont montré que la densité des courants cathodiques augmente avec l'élévation de température et diminue avec la baisse de la concentration en oxygène. Cela a permis d'affirmer que la quasi superposition des branches cathodiques des courbes globales de polarisation potentiodynamique entre 25 et 55°C est due à l'influence simultanée des effets exclusif de la température et de l'oxygène.

La figure (15) regroupe l'effet pur de température, l'effet pur de la baisse en oxygène et la somme des deux effets.

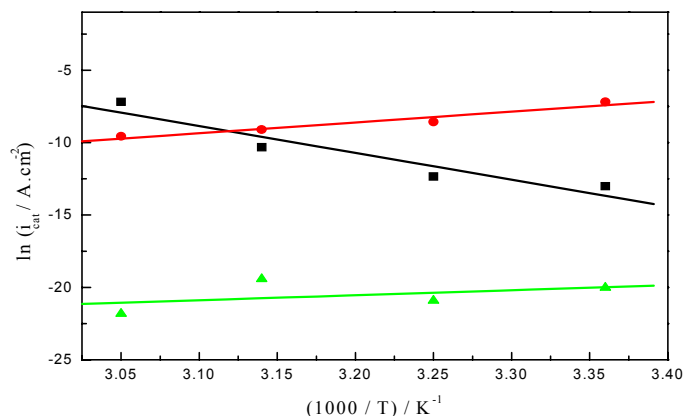


Figure (15): Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la baisse de la concentration d'oxygène à 25, 35, 45 et 55°C (●), de l'augmentation de la température entre 25 et 55°C (■) et la somme des deux effets (▲).

Les deux droites (● et ■) concourent au point d'abscisse $T=47.5^{\circ}C$ et d'ordonnée $\ln(i_{cat}) = -9.18$. Cela signifie qu'à cette température l'effet de la baisse en oxygène est exactement compensé par l'effet de température. Le logarithme népérien de la densité du courant cathodique en fonction de la température à la concentration résiduelle de l'oxygène à 55°C, augmente linéairement comme le montre l'équation (49); d'autre part, le logarithme népérien de la densité du courant cathodique, à 25°C, en fonction de la baisse de la concentration d'oxygène diminue linéairement selon l'équation (50).

$$\ln(i_{cat}) = -18.5 (10^3 / T) + 48.5; R^2 = 0.96 \quad (49)$$

$$\ln(i_{cat}) = 7.44 [O_2]_{(T)} - 32.41, R^2 = 0.97 \quad (50)$$

Comme la valeur absolue de la pente de l'équation (49) est supérieure à la pente de l'équation (50), aussi, dans l'intervalle de température 25°C-55°C, l'effet de température l'emporte légèrement sur l'effet de la baisse de la concentration d'oxygène dissous dans la solution de NaCl 3%, ce qui confirme la quasi superposition des

branches cathodiques des courbes globales de polarisation et la pente presque horizontale dans la droite des effets combinés.

I.3.3 Résumé

Les paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre, obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion sont donnés dans le tableau (7) :

Tableau (7) : Paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre au contact d'une solution aérée de NaCl 3%, en absence d'inhibiteur, entre 25 et 55°C.

Température / (°C)	E_{cor} / (mV / ECS)	b_a / (mV / dec)	b_c / (mV / dec)	i_{cor} / ($\mu A.cm^{-2}$)
25	-289	70	-212	48.8
35	-215	50	-325	128.0
45	-235	45	-164	141.7
55	-248	50	-445	170.8

L'étude des processus cathodique et anodique de l'interface Cu / NaCl 3%, nous a conduits aux conclusions suivantes :

i) Entre 25 et 35°C, l'augmentation de la densité du courant de corrosion n'est due qu'à l'effet de la température; dans l'intervalle de température [35, 49°C] (Fig(16)) l'effet de température est presque totalement annulé par la baisse de la concentration d'oxygène dans le milieu corrosif étudié ; ceci a permis de préciser la température pour laquelle l'effet de température et l'effet d'oxygène s'annulent (47.5°C). Au-delà de 49°C, l'effet pur de température l'emporte de nouveau. En effet, à partir de 49°C, l'oxygène dissous dans la solution atteint sa concentration résiduelle. La figure (16), montre la variation de i_{cor} en fonction de la température dans l'intervalle [25, 55°C].

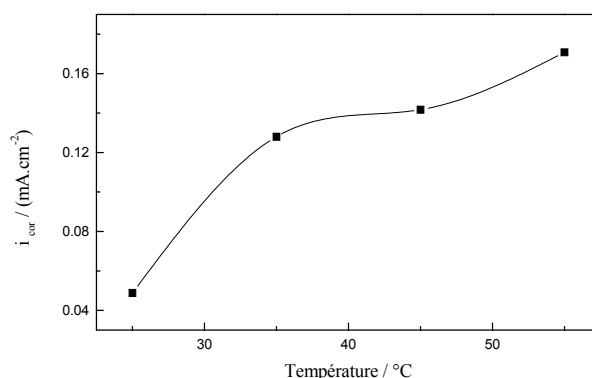


Figure (16) : Effet de température sur le courant de corrosion du cuivre dans NaCl 3%, aérée.

ii) L'oxygène qui est le moteur de la corrosion du cuivre dans NaCl 3%, a un important effet sur le courant de corrosion (voir tableau (3)). Par contre, l'absence d'oxygène, à une température donnée, ne modifie pas la branche anodique enregistrée en présence d'oxygène ; l'oxygène ne modifie pas le mécanisme de dissolution anodique du cuivre.

iii) compte tenu de la conclusion précédente, la séparation des branches anodiques, dans l'intervalle 25-55°C, n'est due qu'à un effet de température.

II. Comportement électrochimique du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3% en présence d'inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion constituent l'un des moyens de protection des métaux contre la corrosion [12]. Dans le cas du cuivre, les inhibiteurs les plus utilisés sont des molécules organiques, telles que le benzotriazole [3-8].

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du benzotriazole sur le comportement électrochimique du cuivre entre 25 et 55°C.

II.1 Influence de la concentration du benzotriazole sur le comportement électrochimique du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, à 25°C

La figure (17) représente les courbes globales de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, en absence et en présence du benzotriazole à diverses concentrations.

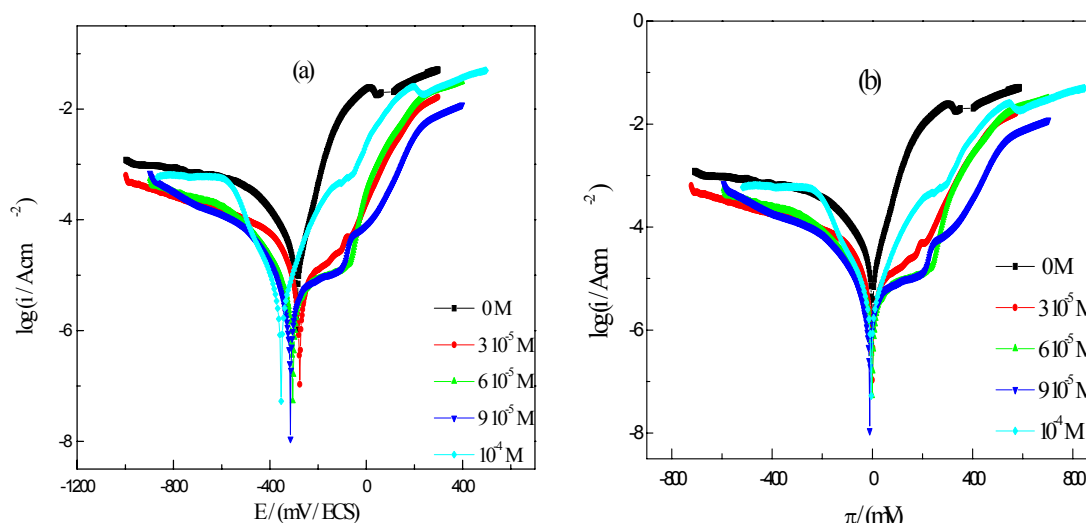


Figure (17) : Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface Cu / NaCl 3%, aérée, en absence et en présence du benzotriazole à 25°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

La densité du courant cathodique diminue lorsque la concentration du benzotriazole augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur minimale correspondant à la concentration de $9 \cdot 10^{-5} M$. Au delà de cette concentration, la densité du courant cathodique augmente. Ceci atteste que cet inhibiteur inhibe la réaction de réduction.

L'augmentation de la concentration du benzotriazole fait également diminuer la densité des courants anodiques ; elle atteint une valeur minimale pour le même seuil que pour les branches cathodiques; donc le benzotriazole ralentit également la réaction partielle anodique.

Le benzotriazole agit à la fois sur les processus cathodique et anodique dans le milieu corrosif étudié, par conséquent, il peut être classé comme inhibiteur mixte ; ce qui est confirmé par l'absence de grands écarts sur les potentiels de corrosion.

Par ailleurs, sur les branches anodiques, en présence d'inhibiteur, des paliers d'adsorption du benzotriazole sont observés.

II.1.1 Adsorption du benzotriazole

II.1.1.1 Etude des branches anodiques

Les branches anodiques correspondant aux quatre concentrations d'inhibiteur, présentent des paliers d'adsorption dans l'intervalle $\Delta E = [-220, -100\text{mV}]$.

La figure (17) montre que l'adsorption du benzotriazole sur le cuivre se renforce avec l'augmentation de sa concentration de $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ à $9 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Pour la concentration de 10^{-4}M , le palier d'adsorption persiste, mais à des densités de courants plus grandes ; à cette même concentration nous notons la réapparition du pic caractéristique de la formation de Cu (I) , mais à un potentiel plus anodique que celui du pic en absence d'inhibiteur.

Cette même figure montre aussi que l'adsorption du benzotriazole et la formation de Cu^+ , en absence d'inhibiteur, correspondent au même intervalle de potentiel. Cette observation a permis de supposer que la présence de Cu^+ serait nécessaire à la formation d'un complexe (Cu (I)-BTAH) qui s'adsorberait sur le cuivre et retarderait ainsi la dissolution anodique du cuivre.

Pour les trois premières concentrations d'inhibiteur, les branches anodiques concourent en un même point d'abscisse $E = -40\text{ mV/ECS}$; au delà de ce point, la densité des courants anodiques augmente avec une vitesse plus grande. Ce point de d'intersection pourrait correspondre à la désorption du benzotriazole qui serait provoquée par l'absence de Cu^+ au-delà du potentiel correspondant.

II.1.1.2. Etude des branches cathodiques

Dans la gamme de concentration [$3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ - $9 \cdot 10^{-5}\text{M}$] en benzotrizole, il a été observé une diminution de la hauteur des branches cathodiques par rapport à celle sans inhibiteur témoignant de la réduction de la vitesse réactionnelle. Cela pourrait être attribué à l'adsorption du BTAH qui se poursuit jusqu'à -600 mV/ECS .

Par contre, pour la concentration 10^{-4} M, la désorption de BTAH est beaucoup plus précoce, puisqu'elle a lieu à -100 mV. En effet à ce potentiel, on observe une brusque augmentation du courant qui rejoint la branche cathodique de la courbe en absence d'inhibiteur ce qui explique qu'à ce seuil, l'inhibiteur accélère la réaction.

II.1.2 Conclusion

Le tableau (8) rassemble les paramètres électro-cinétiques de la corrosion du cuivre dans NaCl 3%, en absence et en présence des différentes concentrations du benzotriazole, à 25°C .

Tableau (8) : Paramètres électro-cinétiques de la corrosion du cuivre dans une solution aqueuse aérée NaCl 3%, en absence et en présence d'inhibiteur, à 25°C .

Concentration du benzotriazole / M	$E_{\text{cor}} /$ (mV / ECS)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_p /$ ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\eta /$ (%)
0	-289	70	-212	48.8	0.890	-
$3 \cdot 10^{-5}$	-280	290	-122	6.82	4.26	86
$6 \cdot 10^{-5}$	-309	335	-144	4.76	7.39	90.24
$9 \cdot 10^{-5}$	-318	309	-133	3.70	9.47	92.42
10^{-4}	-349	101	-116	4.90	4.9	89.96

L'addition du benzotriazole provoque une nette diminution de la densité du courant de corrosion dès le premier ajout, pour atteindre une valeur minimale de $3.70 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ correspondant à $9 \cdot 10^{-5}$ M (*la concentration optimale*). Pour des concentrations plus élevées, la densité du courant de corrosion varie légèrement dans l'autre sens.

La figure (18) montre l'influence de la concentration du benzotriazole sur la densité du courant de corrosion.

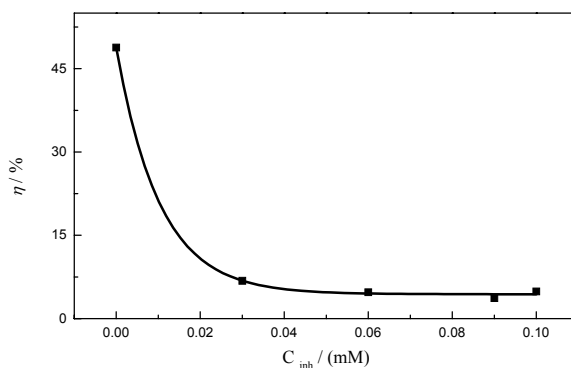


Figure (18) : Effet de la concentration du benzotriazole sur le courant de corrosion du cuivre dans une solution aérée NaCl 3%, à 25°C.

L'efficacité inhibitrice augmente légèrement avec l'accroissement de la concentration du benzotriazole pour atteindre une valeur maximale à la concentration optimale.

L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{i_{cor} - i_{cor (inh)}}{i_{cor}} \times 100 \quad (26)$$

où i_{cor} et $i_{cor (inh)}$ représentent respectivement, les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

La figure (19) représente la variation de l'efficacité inhibitrice η en fonction de la concentration du benzotriazole.

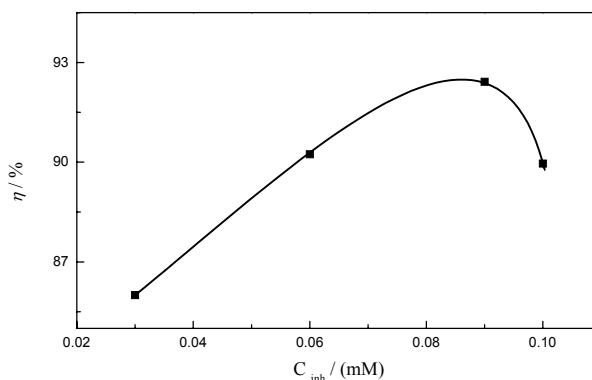


Figure (19) : Evolution de l'efficacité inhibitrice η en fonction de la concentration du benzotriazole.

L'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la concentration du benzotriazole est similaire à celle de l'efficacité inhibitrice (Fig. (20)).

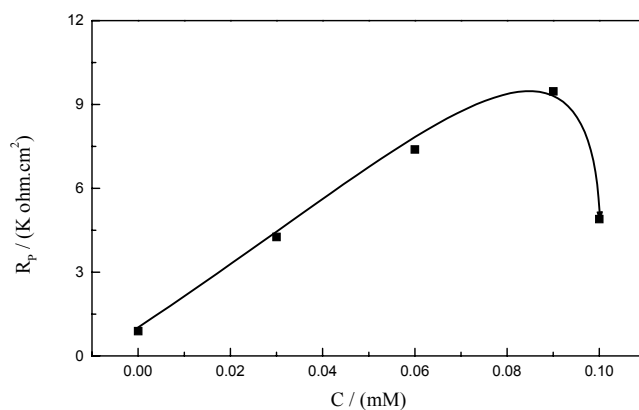


Figure (20) : Effet de la concentration du benzotriazole sur la résistance de polarisation linéaire (R_p) du cuivre dans une solution aqueuse aérée NaCl 3%.

II.2 Influence de la température sur la corrosion du cuivre dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, en présence d'inhibiteur

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution aqueuse de NaCl 3%, entre 35 et 55°C, en présence du benzotriazole, sont représentées par les figures (21), (22) et (23) respectivement :

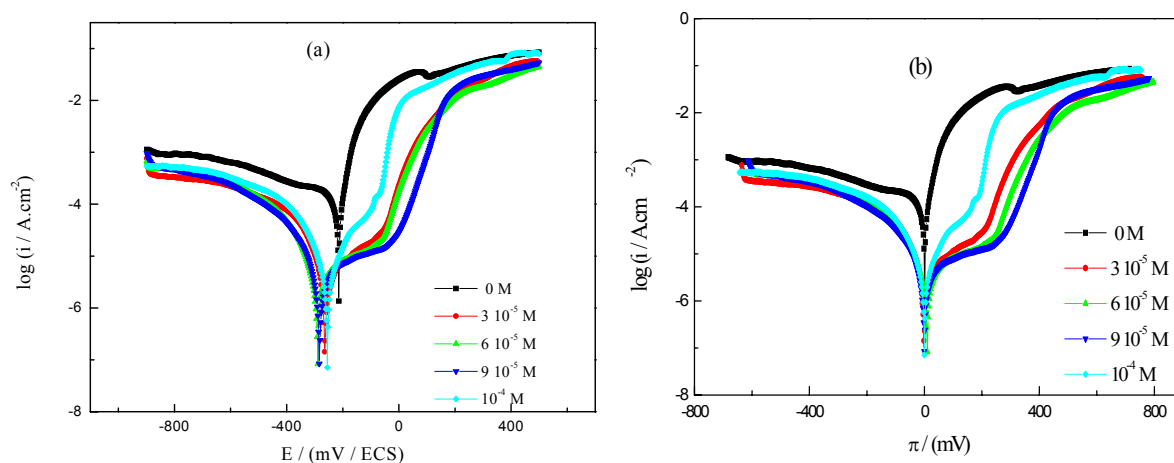


Figure (21): courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface Cu / NaCl 3%, aérée, en absence et en présence du benzotriazole à 35°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

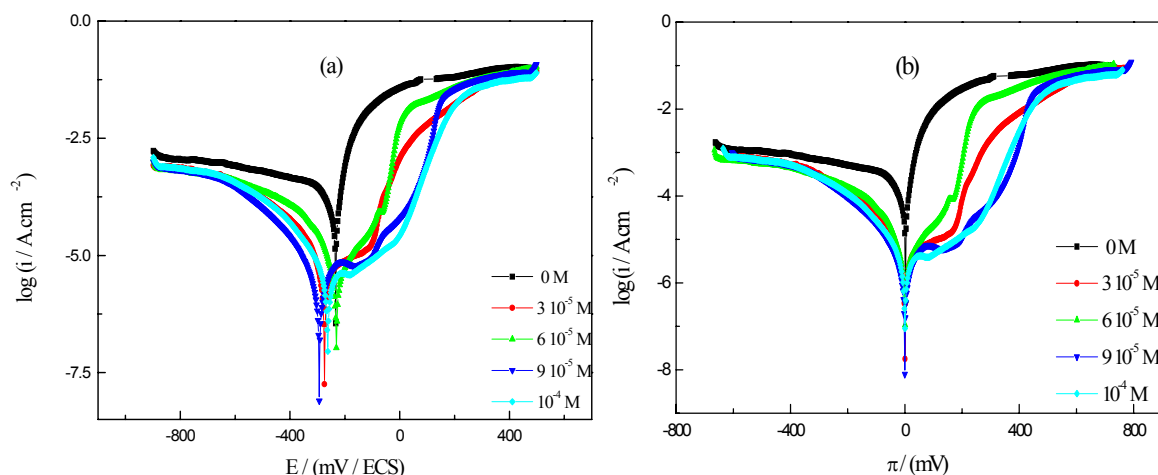


Figure (22): courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface Cu / NaCl 3%,
aérée, en absence et en présence du benzotriazole à 45°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

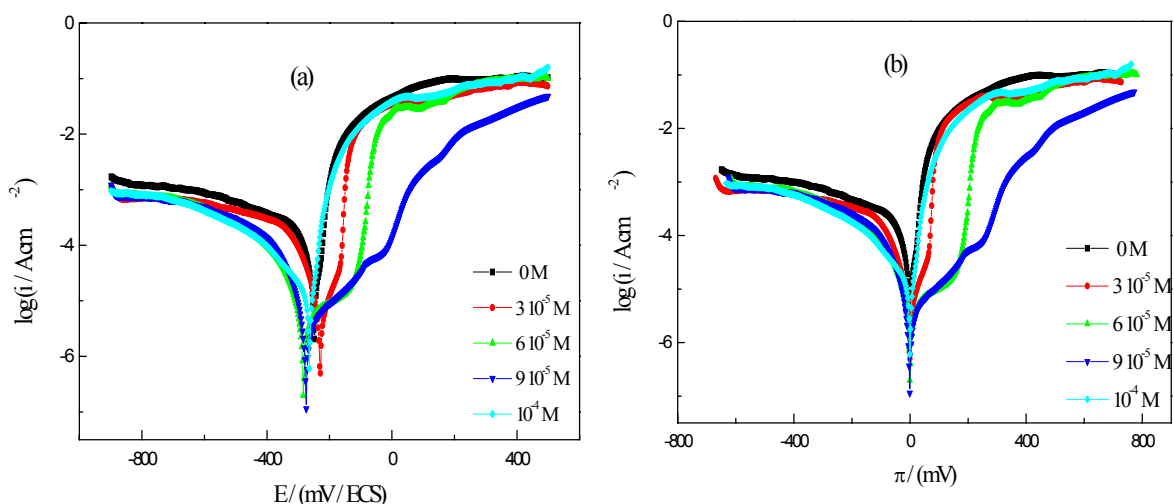


Figure (23): courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface Cu / NaCl 3%,
aérée, en absence et en présence du benzotriazole à 55°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

Les tableaux (9), (10) et (11) rassemblent les paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre dans NaCl 3%, en absence et en présence de différentes concentrations du benzotriazole à 35, 45 et 55°C respectivement :

Tableau (9) : Paramètres cinétiques de la corrosion du cuivre dans une solution aqueuse aérée NaCl 3%, en absence et en présence d'inhibiteur, à 35 °C.

Concentration de l'inhibiteur / M	$E_{cor} /$ (mV / ECS)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{cor} /$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$R_p /$ ($K\Omega.cm^2$)	$\eta /$ (%)
0	-215	50	-325	128	0.190	-
$3 \cdot 10^{-5}$	-262	323	-87	4.40	6.24	96.56
$6 \cdot 10^{-5}$	-299	363	-98	4.30	6.96	96.64
$9 \cdot 10^{-5}$	-283	365	-111	3.19	7.74	97.5
10^{-4}	-255	201	-151	11.55	4.12	90.97

Tableau (10) : Paramètres cinétiques de la corrosion du cuivre dans une solution aqueuse aérée NaCl 3%, en absence et en présence d'inhibiteur, à 45 °C.

Concentration de l'inhibiteur / M	$E_{cor} /$ (mV / ECS)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{cor} /$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$R_p /$ ($K\Omega.cm^2$)	$\eta /$ (%)
0	-235	45	-164	141.7	0.180	-
$3 \cdot 10^{-5}$	-274	555	-116	6.28	5.43	95.56
$6 \cdot 10^{-5}$	-232	154	-84	4.74	5.02	96.65
$9 \cdot 10^{-5}$	-293	212	-122	3.26	10.35	97.69
10^{-4}	-262	474	-121	3.91	7.52	97.24

Tableau (11) : Paramètres cinétiques de la corrosion du cuivre dans une solution aqueuse aérée NaCl 3%, en absence et en présence d'inhibiteur, à 55 °C.

Concentration de l'inhibiteur / M	$E_{cor} /$ (mV / ECS)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{cor} /$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$R_p /$ ($K\Omega.cm^2$)	$\eta /$ (%)
0	-248	50	-445	170.8	0.390	-
$3 \cdot 10^{-5}$	-229	63	-546	19.77	2.11	88.42
$6 \cdot 10^{-5}$	-283	384	-77	5.49	4.58	96.78
$9 \cdot 10^{-5}$	-273	195	-61	3.56	5.41	97.91
10^{-4}	-264	31	-150	12.3	1.23	92.79

Les différents résultats montrent que dès la concentration de $3 \cdot 10^{-5} M$ du benzotriazole la vitesse de corrosion décroît notablement dans tout l'intervalle de température 25- 55°C.

La même concentration optimale ($9 \cdot 10^{-5}$ M) est observée, dans tout l'intervalle de température étudié et que l'efficacité inhibitrice du benzotriazole est légèrement supérieur à 55°C (fig(24)).

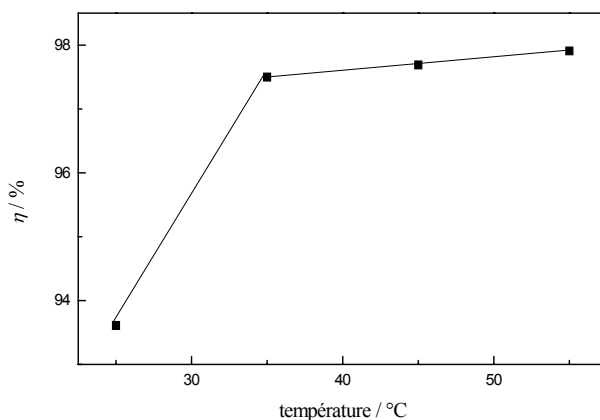


Figure (24) : Variation de l'efficacité inhibitrice du benzotriazole en fonction de la température à la concentration optimale

D'autre part, la densité des courants de corrosion, à une température donnée, diminue lorsque la concentration du benzotriazole augmente jusqu'à la concentration optimale. Cette diminution est d'autant plus importante que la température est plus élevée (Fig. (25)).

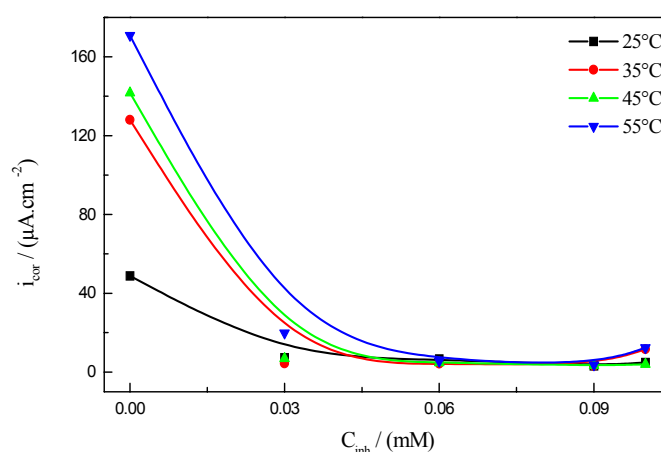


Figure (25) : Variation de la densité des courants de corrosion du cuivre dans une solution aérée de NaCl 3%, avec la concentration du benzotriazole pour différentes températures.

Par ailleurs, l'effet de la température sur la densité des courants de corrosion, en présence du benzotriazole, est presque négligeable, comme le montre la figure (26), il diminue à mesure que la température décroît. A faible concentration, il est encore discernable ce qui confirme la Fig (25) à 0.03 mM par exemple.

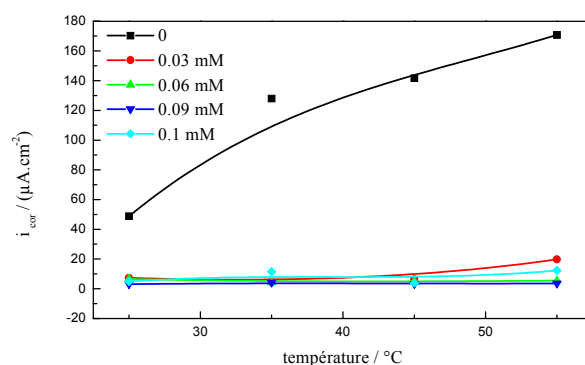


Figure (26) : Influence de la température sur la densité des courants de corrosion du cuivre dans NaCl 3%, à diverses concentrations du benzotriazole.

A 35, 45, 55°C, l'adsorption du benzotriazole sur le cuivre immergé dans le milieu corrosif étudié suivrait les mêmes étapes qu'à 25°C, c'est à dire la formation d'un complexe Cu (I)-BTAH qui s'adsorberait sur la surface du cuivre et retarderait ainsi la dissolution anodique. A des potentiels très anodiques, nous constatons que le benzotriazole se désorbe totalement (Fig (27)).

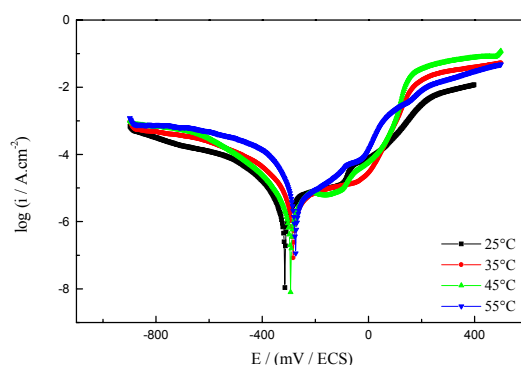


Fig (27) : Effet de température à la concentration optimale

B COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $Ti_{65}Cu_{35}$ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE NaCl 3%

Nous avons étudié dans cette partie le comportement électrochimique de l'alliage $Ti_{65}Cu_{35}$ dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, en absence et en présence d'inhibiteur. L'influence de l'oxygène et de la température sur la vitesse de corrosion de l'échantillon est mise en évidence entre 25 et 55°C.

I Comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans une solution aqueuse NaCl 3%, en absence d'inhibiteur

1.1 Influence de l'oxygène dissous sur le comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans NaCl 3%

La figure (28) représente les courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'échantillon $Ti_{65}Cu_{35}$ dans NaCl 3%, à 25°C, en présence et en absence du dioxygène dissous.

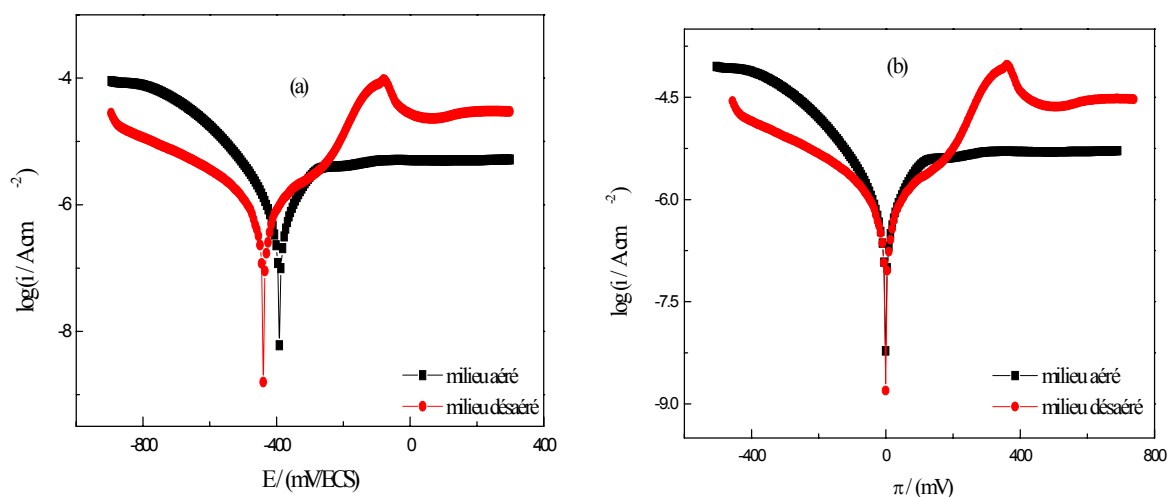


Figure (28) : Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $Ti_{65}Cu_{35}$ / NaCl 3%, aérée et désaérée, à 25°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

La figure (28) montre qu'en présence d'oxygène, la branche anodique passe sans transition d'une phase active à une phase passive où le palier de passivation est très

stable et apparaît à une densité de courant de $i_p = 4.7 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Ce palier est dû à la formation sur la surface de l'électrode, d'une couche d'oxyde très protectrice.

En milieu désaéré, la courbe montre un palier de passivation précédé d'un pic actif-passif apparaissant à $E = -90\text{mV/ECS}$. Ce profil de courbe est différent de celui obtenu en solution aérée. La présence de ce palier suggère qu'en solution désaérée, il reste une certaine concentration résiduelle en oxygène dissous à l'origine de la formation de l'oxyde TiO_2 . Mais cet oxygène parce que résiduel il explique la lenteur de la formation de la couche d'oxyde et son caractère légèrement moins protecteur par rapport à celui obtenu en solution aérée. En effet, la présence du pic de passivation, qui est en somme érasé, traduit le fait que la cinétique de formation de la couche d'oxyde, en milieu désaéré, est beaucoup plus lente qu'en milieu aéré (absence de pic, passage sans transition) ; une fois la couche d'oxyde formée, un palier de passivation stationnaire s'instaure. L'oxygène, à l'état de trace, explique aussi la valeur plus élevée du courant de passivation $i_p = 25.1 \mu\text{A.cm}^{-2}$, par rapport au milieu aéré. Cette plus grande valeur de i_p correspondrait à un film moins épais.

La formation du film d'oxyde sur la surface de l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$, même en milieu très pauvre en oxygène, atteste de la grande affinité de ce matériau, vis-à-vis de l'oxygène, à 25°C .

La même figure montre, qu'en milieu désaéré, les courants de réduction sont plus faibles.

Les paramètres électrochimiques du processus de corrosion de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$, obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel, aux potentiels de corrosion, sont donnés dans le tableau (12) :

Tableau (12) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$ dans une solution aqueuse NaCl 3%, aérée et désaérée, à 25°C .

milieux	$E_{\text{cor}} /$ (mV/ECS)	$b_a /$ (mV /dec)	$b_c /$ (mV /dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	$R_p /$ ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	$E_p /$ (mV/ECS)	$i_p /$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
aéré	-391	179	-161	0.97	38.77	-260	4.7
désaéré	-439	210	-206	0.68	49.46	35	25.1

L'analyse des résultats obtenus conduit aux constatations suivantes :

- Malgré la présence d'une couche d'oxyde plus protectrice en milieu aéré ($i_p = 4.7\mu\text{A.cm}^{-2}$), la vitesse de corrosion, en milieu désaéré, est cependant 30% plus faible qu'en milieu aéré ($i_{\text{cor}} = 0.68\mu\text{A.cm}^{-2}$). Cela tient à la fois du comportement du cuivre (i_{cor}) et du titane (passivation).
- En solution désaérée, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus cathodiques ($\Delta E = -48\text{mV}$), bien que cet alliage résiste mieux dans ce milieu.
- La résistance de polarisation augmente en absence d'oxygène. Cette augmentation confirme la diminution de la vitesse de corrosion en milieu désaéré.

I. 2 Influence de la température sur le comportement électrochimique de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ dans une solution aérée de NaCl 3%

La figure (29) représente les courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3%, entre 25 et 55°C.

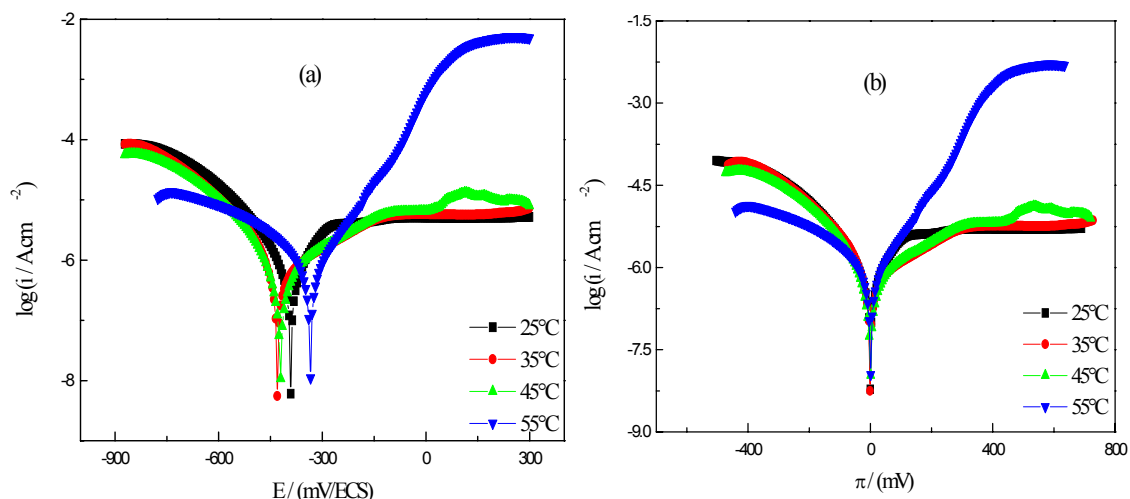


Figure (29): Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$ /NaCl 3%, aérée, à différentes températures; (a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

Les branches cathodiques ne sont pas affectées par l'élévation de température entre 25 et 45°C (Fig (29)b), cela est dû à l'influence simultanée des effets d'augmentation de température et de la baisse d'oxygène.

Dans ce même intervalle de température les potentiels de corrosion sont voisins. Par contre, à 55°C, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus anodiques et la branche cathodique n'est plus superposable aux autres branches cathodiques que dans un domaine restreint de polarisation, $\pi = [0, -90\text{mV}]$; au-delà de -90mV, la densité des courants cathodiques, à 55°C, diminue de manière remarquable.

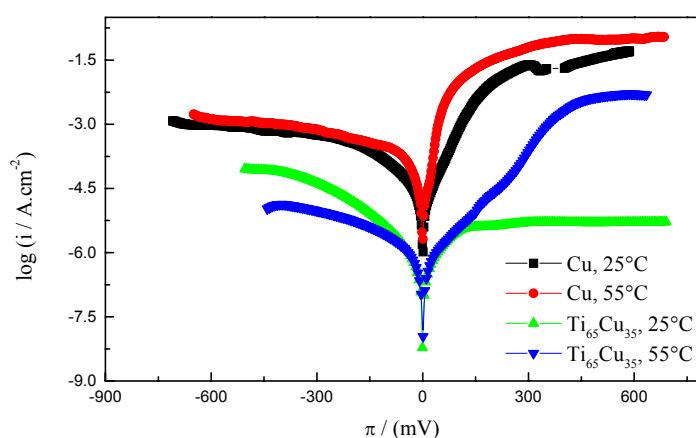


Fig (30) : Effet de température sur le cuivre et l'échantillon $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$
au contact d'une solution aqueuse de NaCl 3%, aérée.

A 55°C, la branche cathodique de réduction de l'oxygène (en bleu) sur l'échantillon est en-dessous de celle à 25°C (vert), contrairement à ce qui a été observé avec le cuivre, où les deux branches cathodiques sont parfaitement superposées (rouge et noir) (Fig (30)). Nous attribuons cette diminution du courant de réduction avec l'élévation de la température, à une cinétique de réduction de O_2 plus lente à 55°C qu'à 25°C en présence de Ti (l'effet de la baisse d'oxygène l'emporte sur celui de l'élévation de température).

A 25°C, le palier de passivation se forme à partir de $\pi = 100\text{mV}$ et reste stable durant la polarisation anodique ($i_p = 4.7 \mu\text{A.cm}^{-2}$).

Les branches anodiques à 35 et 45°C sont superposables dans le domaine de polarisation $\pi = [0, 450 \text{ mV}]$; au-delà de 450 mV, le palier de passivation à 35°C est très stable par rapport à celui obtenu à 45°C. Par contre, à 55°C, une dissolution anodique continue est observée avec une grande vitesse jusqu'à $\pi = 500 \text{ mV}$, au-delà de ce potentiel, il se forme un palier de courant stationnaire ($i_p = 5.3 \text{ mA.cm}^{-2}$); cette absence du palier de passivation est due à l'effet synergique de l'élévation de température et de la baisse d'oxygène.

Les paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$, obtenus à partir de l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion sont donnés dans le tableau (13) :

Tableau (13) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ au contact d'une solution aérée de NaCl 3%, entre 25 et 55°C.

Température / (°C)	$E_{\text{cor}} /$ (mV / ECS)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	$E_p /$ (mV / ECS)	$i_p /$ ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
25	-391	179	-161	0.97	-260	4.7
35	-429	305	-118	0.58	-110	6.4
45	-425	303	-140	0.64	-120	6.7
55	-335	129	-165	0.60	180	$5.3 \cdot 10^3$

Le tableau (13) montre que l'élévation de la température entre 35 et 55°C, fait baisser les courants de corrosion de plus de 30 % par rapport à 25°C. Cette observation implique que l'alliage élaboré a la propriété de mieux résister à la corrosion dans NaCl 3%, à 55°C qu'à 25°C.

II Etude de l'influence du benzotriazole sur le comportement électrochimique de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ dans une solution aqueuse de NaCl 3%

Nous nous sommes proposés de tester l'efficacité du benzotriazole sur le comportement électrochimique de l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ immergé dans une solution aqueuse de NaCl 3%, entre 25 et 55°C.

II.1 Influence de la concentration du benzotriazole sur le comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans NaCl 3%, aérée, à 25°C

La figure (31) représente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'interface $Ti_{65}Cu_{35}$ / NaCl 3%, aérée, à 25°C, en absence et en présence du benzotriazole à diverses concentrations.

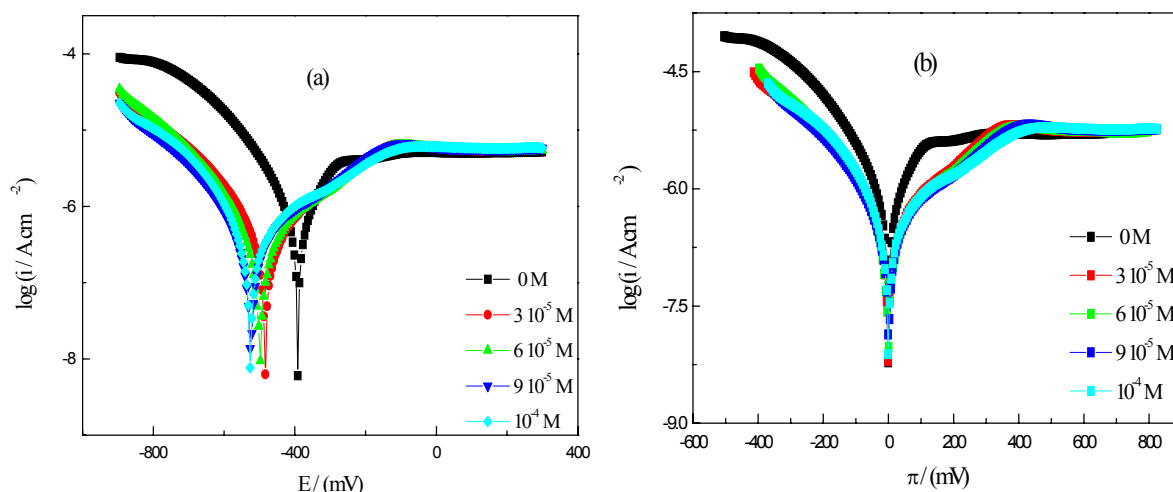


Figure (31) : Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $Ti_{65}Cu_{35}$ / NaCl 3%, aérée, en absence et en présence de diverses concentrations du benzotriazole, à 25°C; (a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

L'allure des courbes de polarisation potentiodynamique de $Ti_{65}Cu_{35}$ montre que le benzotriazole retarde l'apparition du palier de passivation de plus de 250 mV. Cet inhibiteur affecte la réaction partielle anodique dans le domaine $\pi = [0, 350 \text{ mV}]$. A toutes concentrations en inhibiteur, les paliers de passivation sont superposables.

De plus, dès le premier ajout du BTAH, nous remarquons que la valeur absolue de la densité de courant cathodique diminue. Ce fait atteste que le benzotriazole inhibe la réaction de réduction même à très faible concentration.

L'addition de BTAH provoque un net déplacement du potentiel de corrosion, dès le premier ajout du BTAH, vers des valeurs plus cathodiques ($\Delta E \approx 90 \text{ mV}$), alors que les courants anodiques semblent constants, ce qui indique que le benzotriazole est un inhibiteur cathodique sur cet échantillon ($Ti_{65}Cu_{35}$).

Les résultats électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel aux potentiels de corrosion sont présentés dans le tableau (14) :

Tableau (14) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans NaCl 3% en solution aérée à 25 °C, en absence et en présence d'inhibiteur.

[BTAH] / M	E_{cor} / (mV / esc)	b_a / (mV / dec)	b_c / (mV / dec)	i_{cor} / ($\mu A.cm^{-2}$)	R_p / ($K\Omega.cm^2$)	η / (%)	B
0	-391	179	-161	0.97	38.77	-	36.8
$3 \cdot 10^{-5}$	-482	311	-181	0.43	112	55.7	49.7
$6 \cdot 10^{-5}$	-498	306	-169	0.38	126.64	60.8	47.3
$9 \cdot 10^{-5}$	-525	355	-189	0.41	125.11	57.7	53.6
10^{-4}	-525	382	-173	0.48	111.22	50.5	51.8

Le tableau (14) montre qu'au premier ajout du benzotriazole, la densité du courant de corrosion diminue de plus de 50 %. Cette diminution de i_{cor} garde une valeur sensiblement constante quand la concentration de l'inhibiteur augmente. La variation de la densité du courant de corrosion avec la concentration du benzotriazole est illustrée par la figure (32) :

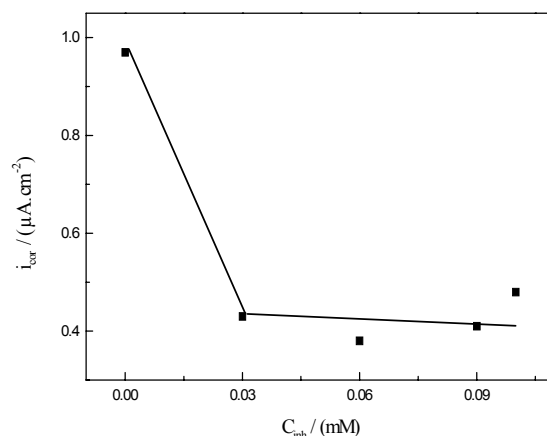


Figure (32): Variation de la densité du courant de corrosion avec la concentration du benzotriazole de l'interface $Ti_{65}Cu_{35}$ / NaCl 3%, aérée, à 25°C.

La figure (32) montre que $3 \cdot 10^{-5}$ M de cet inhibiteur suffit pour que la vitesse de corrosion décroisse sensiblement de plus de 50 %.

La résistance de polarisation augmente dès la première concentration de benzotriazole, puis reste pratiquement constante pour les autres concentrations. Cette augmentation confirme la diminution de la vitesse de corrosion.

La variation de la résistance de polarisation et du courant de corrosion en fonction de la concentration de benzotriazole est représentée par la figure (33) :

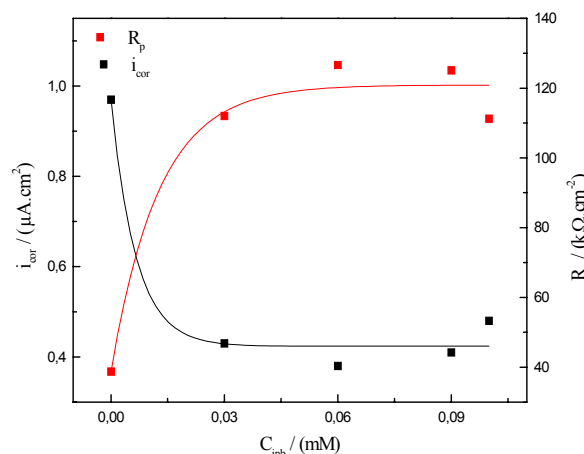


Figure (33): Effet de la concentration du benzotriazole sur la résistance de polarisation et la densité du courant de corrosion à l'interface Cu / NaCl 3%, aérée, à 25°C.

Cette figure illustre une résistance de polarisation inversement proportionnelle au courant de corrosion ce qui vérifie la relation de Stern et Geary:

$$i_{cor} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (47)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$$

le rapport $\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$ est constant, aux erreurs expérimentales près.

II.2 Influence de la concentration du benzotriazole sur le comportement électrochimique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans NaCl 3%, aérée, à différentes températures

Les courbes de polarisation potentiodynamique de $Ti_{65}Cu_{35}$ dans NaCl 3% entre 35 et 55°C sont représentées dans les figures (34), (35), et (36) respectivement.

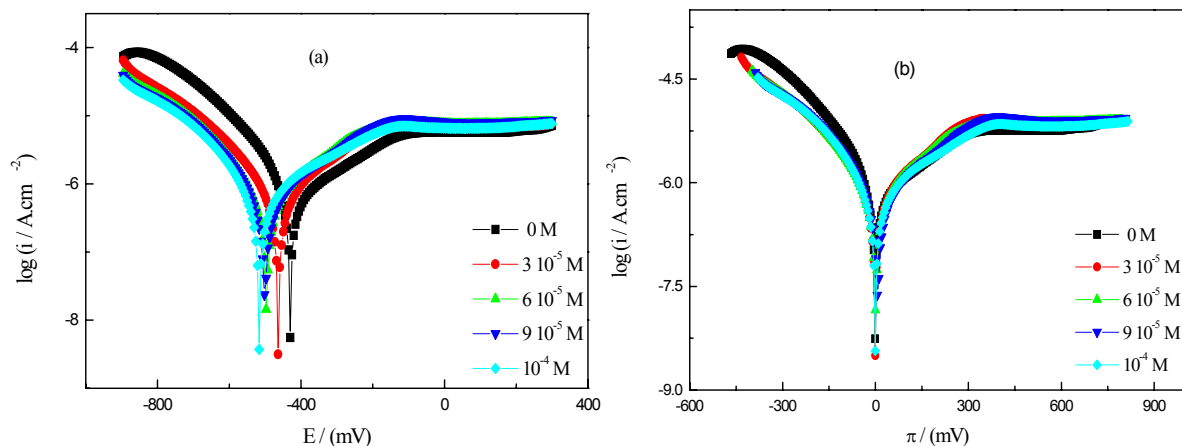


Figure (34): Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ / NaCl 3%,
aérée, en absence et en présence de benzotriazole à 35°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

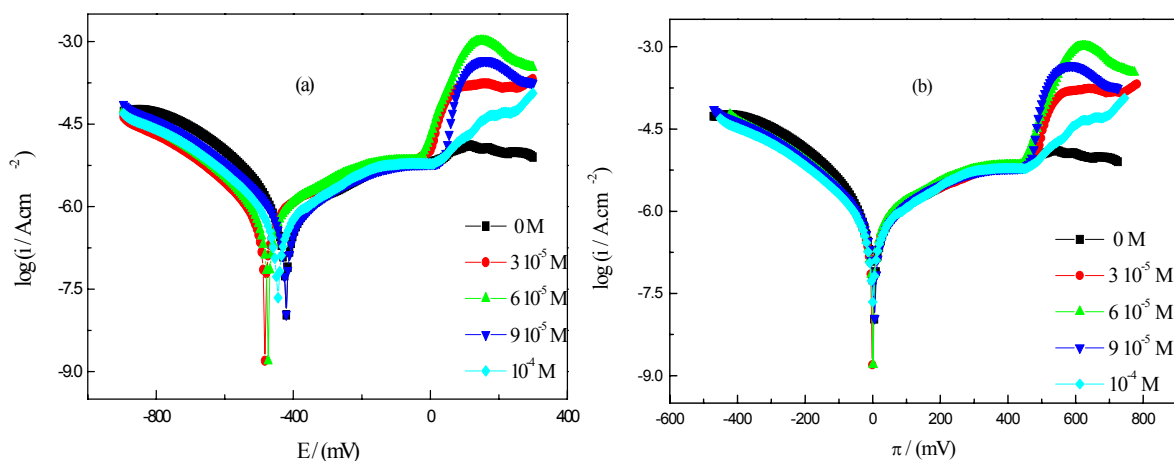


Figure (35): Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ / NaCl 3%,
aérée, en absence et en présence de benzotriazole à 45°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

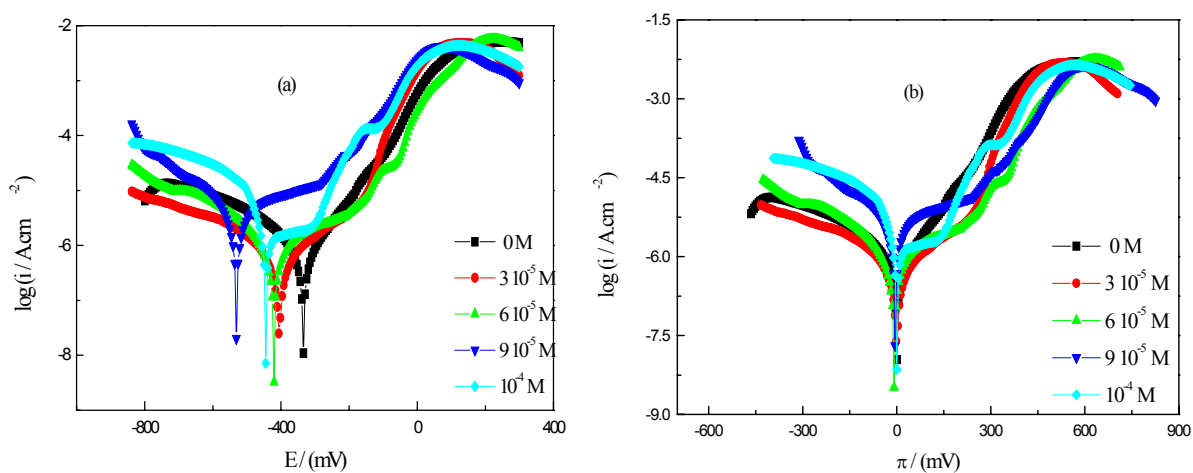


Figure (36): Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ / NaCl 3%,
aérée, en absence et en présence de benzotriazole à 55°C;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

La figure (34) reflète une légère inhibition du BTAH sur les branches cathodiques, à 35°C, par contre les branches anodiques ne sont pas affectées par la présence du benzotriazole.

Le benzotriazole déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs plus cathodiques.

A 45°C, les branches cathodiques sont adjacentes, dans toute l'étendue de la polarisation, alors que les branches anodiques ne sont superposables que jusqu'à $\pi = 450\text{mV}$; au-delà de cette valeur, la présence d'inhibiteur détruit le palier de passivation. Il s'ensuit l'apparition d'un pic anodique dont le courant varie avec la concentration de l'inhibiteur.

A 55°C, le benzotriazole agit sur les branches cathodiques de la façon suivante : s'il reste presque sans effet pour $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, il accélère cependant la réaction de réduction de l'oxygène pour $9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et 10^{-4} M ce qui entraîne une aggravation de la corrosion à cette température, pour toute concentration de BTAH.

Les paramètres électrochimiques de corrosion de l'échantillon sont regroupés dans les tableaux (15), (16) et (17).

Tableau (15) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ au contact d'une solution aérée de NaCl 3%, en présence et en absence de BTAH, à 35°C.

Concentration de BTAH / M	$E_{\text{cor}} /$ (mV / esc)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\eta /$ (%)
0	-429	305	-118	0.58	-
$3 \cdot 10^{-5}$	-463	221	-162	0.54	6.9
$6 \cdot 10^{-5}$	-497	217	-153	0.49	15.5
$9 \cdot 10^{-5}$	-508	355	-189	0.57	1.7
10^{-4}	-516	367	-184	0.73	-

Tableau (16) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ au contact d'une solution aérée de NaCl 3%, en présence et en absence de BTAH, à 45°C.

Concentration de BTAH / M	$E_{\text{cor}} /$ (mV / esc)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\eta /$ (%)
0	-425	303	-140	0.64	-
$3 \cdot 10^{-5}$	-482	292	-183	0.62	3
$6 \cdot 10^{-5}$	-474	244	-160	0.56	12.5
$9 \cdot 10^{-5}$	-421	280	-190	0.68	-
10^{-4}	-449	360	-210	0.76	-

Tableau (17) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ au contact d'une solution aérée de NaCl 3%, en présence et en absence de BTAH, à 55°C.

Concentration de BTAH / M	$E_{\text{cor}} /$ (mV / esc)	$b_a /$ (mV / dec)	$b_c /$ (mV / dec)	$i_{\text{cor}} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	-335	129	-165	0.60
$3 \cdot 10^{-5}$	-396	266	-255	0.63
$6 \cdot 10^{-5}$	-412	380	-231	1.24
$9 \cdot 10^{-5}$	-526	625	-251	4.9
10^{-4}	-445	277	-240	3.4

Contrairement au cuivre, le benzotriazole n'inhibe la corrosion de l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ qu'à 25°C, par contre, à 55°C, il accélère la corrosion.

II.2 Influence de la température sur la vitesse de corrosion de $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$ en présence d'inhibiteur $6 \cdot 10^{-5}\text{M}$ dans une solution aqueuse de NaCl 3%

L'influence de l'élévation de la température entre 25 et 55°C sur le comportement électrochimique de $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$ en présence de benzotriazole, $6 \cdot 10^{-5}\text{M}$ dans une solution aérée de NaCl 3% est illustrée dans la figure (37).

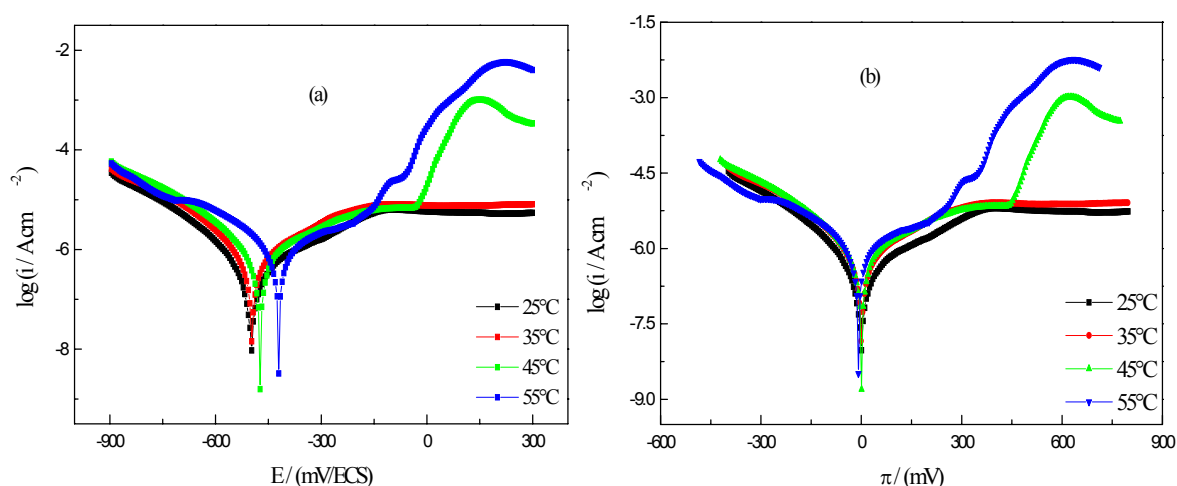


Figure (37): Courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}/\text{NaCl}$ 3%, aérée, à différentes températures à la concentration $6 \cdot 10^{-5}\text{M}$;
(a) : $\log(i) = f(E)$, (b) : $\log(i) = f(\pi)$.

Les courbes de polarisation potentiodynamique, à 25 et 35°C, sont pratiquement superposables et elles présentent un même palier de passivation stable dans le domaine de potentiel $[-160, +300\text{mV}]$.

A 45°C, le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus anodiques et la passivation s'étend sur un intervalle de potentiel plus court, $E = [-160, -30 \text{ mV}]$, avec la même valeur en densité de courant qu'à 25 et 35°C ($6.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); au-delà de $E = -30 \text{ mV/ECS}$, une dissolution anodique continue due à la rupture du film de passivation est observé à ce potentiel. La courbe de polarisation potentiodynamique à 55°C montre un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques et une dissolution continue à partir de $E = -160 \text{ mV}$.

Le palier de passivation, qu'on attribue à la formation d'une couche d'oxyde protectrice sur la surface de l'échantillon, disparaît avec l'élévation de la température. En effet, lorsque la température augmente la concentration en oxygène dissous dans le milieu corrosif diminue, d'où la rupture de la couche d'oxyde.

Le tableau (18) rassemble les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel aux potentiels de corrosion de l'interface $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}/\text{NaCl}$ 3%, entre 25 et 55°C.

Tableau (18) : Paramètres électrochimiques de la corrosion de $\text{Cu}_{35}\text{Ti}_{65}$ au contact d'une solution aérée de NaCl 3%, en présence de benzotriazole $6 \cdot 10^{-5}$ M, entre 25 et 55°C.

Température / (°C)	E_{cor} / (mV/ECS)	b_a / (mV / dec)	b_c / (mV / dec)	i_{cor} / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{cor} / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) en absence de BTAH
25	-498	306	-169	0.38	0.97
35	-497	217	-153	0.49	0.58
45	-474	244	-160	0.56	0.64
55	-412	380	-231	1.24	0.60

Le tableau (18) montre qu'entre 25 et 45°C et en présence d'inhibiteur, les densités des courants de corrosion augmentent légèrement. Par contre à 55°C, la densité de courant de corrosion augmente plus rapidement. La Fig (38) montre la variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la température.

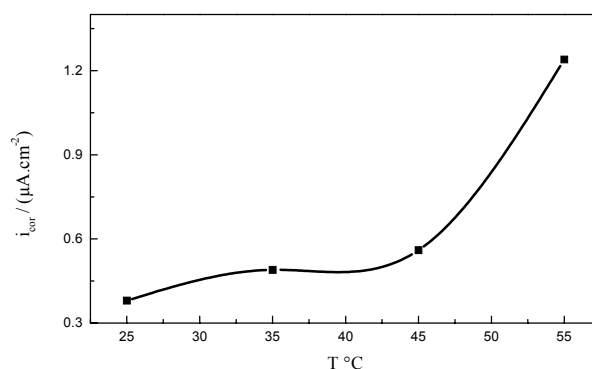


Figure (38) : Effet de température sur le courant de corrosion du cuivre dans NaCl 3%, aérée.

Le benzotriazole n'est très efficace, pour cet échantillon, qu'à 25°C. Il perd progressivement son efficacité avec l'élévation de la température, entre 25 et 45°C. A 55°C, il accélère la corrosion de l'échantillon.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail expose les résultats du comportement électrochimique du cuivre pur et d'un alliage binaire $Ti_{65}Cu_{35}$ au contact d'une solution aqueuse de NaCl 3%, en absence et en présence du benzotriazole, à différentes températures.

A 25°C, en solution aérée et en absence d'inhibiteur, le cuivre se corrode dans NaCl 3%, avec une densité de courant de corrosion de $48.8 \mu A.cm^{-2}$. Dans ces mêmes conditions, la réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène dissous dans la solution.

En milieu désaéré, à 25°C et en absence d'inhibiteur, la densité du courant de corrosion n'est que de $2.7 \mu A.cm^{-2}$; cette densité de courant est provoquée par la réduction de l'oxygène résiduel.

Cela a permis de conclure que le cuivre dans NaCl 3% résiste mieux à la corrosion en solution désaérée qu'en solution aérée.

Les branches anodiques en milieux aéré et désaéré étant pratiquement superposables, l'oxygène n'influe donc pas ou très peu sur le mécanisme réactionnel de la dissolution du cuivre dans NaCl 3%.

L'effet de la température, entre 25 et 55°C, sur le comportement de l'interface Cu / NaCl 3%, a montré que l'augmentation du courant cathodique provoqué par l'élévation de température, a été compensé par une baisse de la concentration en oxygène. Cette observation a permis de mettre au point deux protocoles expérimentaux pour découpler les effets liés à la température et à l'oxygène.

Par contre, l'augmentation des courants anodiques, entre 25 et 55°C, n'est attribuable qu'à l'effet exclusif de la température.

L'effet inhibiteur du benzotriazole sur la corrosion du cuivre immergé dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3% montre qu'après un temps d'immersion de 30minutes, ce composé organique inhibe efficacement la corrosion du cuivre par formation d'un complexe Cu (I)-BTA qui s'adsorbe sur la surface du cuivre et retarde sa dissolution dans l'intervalle de température 25-55°C. A des potentiels plus anodiques, le benzotriazole n'est plus efficace ; cela montre que cet inhibiteur dépend

du potentiel et n'est efficace que dans l'intervalle de potentiel où Cu^+ est formé. L'efficacité inhibitrice du benzotriazole augmente avec la température et passe de 90.24 % à 25°C à 97.91 % à 55°C.

A 25°C, l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$, montre, en milieu aéré et en absence d'inhibiteur un passage, sans transition, d'une phase active à une phase passive avec un palier de passivation de densité de courant de passivation $i_p = 4.7 \mu\text{A.cm}^{-2}$ très stable. Ce palier est dû à la formation, sur la surface de l'électrode, d'une couche d'oxyde très protectrice.

Par contre, en milieu désaéré, un palier de passivation $i_p = 25.1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ est observé, mais avec une cinétique de formation plus lente qu'en milieu aéré : en effet le palier de passivation est précédé d'un pic actif-passif assez large. La formation du film d'oxyde sur l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$, même en milieu très pauvre en oxygène (milieu désaéré), atteste de la grande réactivité de ce matériau, vis-à-vis de l'oxygène, à 25°C.

De même que pour le cuivre, les branches cathodiques de l'alliage ne sont pas affectées par l'élévation de température entre 25 et 45°C, pour la même raison. Par contre à 55°C, les courants cathodiques sont plus faibles qu'à 25°C, ce qui laisse penser qu'à cette température l'effet de la baisse d'oxygène l'emporte sur celui de l'élévation de température.

L'étude des branches anodiques a montré que l'augmentation de la température, entre 25 et 45°C, influe légèrement sur la stabilité du palier de passivation; par contre à 55°C, la disparition du palier de passivation, due à l'effet synergique de l'élévation de température et de la baisse d'oxygène est observée.

Au potentiel de corrosion, l'augmentation de température entre 25 et 55°C fait baisser le courant de corrosion de plus de 30 %. Cet alliage semble mieux résister à la corrosion à 55 qu'à 25°C !

L'ajout du benzotrizole au milieu corrosif montre que cette substance n'inhibe la corrosion de l'alliage $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ qu'à 25°C avec une efficacité inhibitrice de 60.8 %; au-delà de cette température, le benzotriazole perd progressivement son efficacité inhibitrice; par contre, à 55°C , il accélère la corrosion de l'interface $\text{Ti}_{65}\text{Cu}_{35}$ / NaCl 3%.

Il serait intéressant d'étudier des alliages plus riches en cuivre de manière à obtenir un matériau qui aurait les qualités du titane et le prix du cuivre.

Références:

- [1] F. Ammeloot, *Thèse de doctorat de l'université Paris VI, Chimie appliquée et génie des procédés Industriels*, 1997.
- [2] M. Keddam, R. Rosset, A. Le Gal Lasalle, A. Jardy, A. Caramel, D. Noël, *Revue de Métallurgie* 89, (1992), 301.
- [3] M. R. Vogt, R. J. Nichols, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Phys. Chem. B* 102, (1998), 5859-5865.
- [4] M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Electrochim. Acta* 44, (1998), 311-322.
- [5] A. T. Al-Hinai, K. Osseo-Asare, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (5), (2003), B23-B24.
- [6] F. M. Al-Kharafi, B. G. Ateya, *Electrochemical Society* 149 (6), (2002), B206-B210.
- [7] C. Fiaud, B. Millet, F. Ammeloot, E. M. M. Sutter, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors (8 SEIC), Ann Univ, Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N. 10* (1995) 57-65.
- [8] J.L. Guínón, J. Garía-Antón, V. Pérez-Herranz, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, (2000), 379-384.
- [9] M. Metikos-Hukovic, J. Bozicevic, S. Brinic, *Electrochemical Society* 149 (9), (2002), B450-B455.
- [10] F. Guillemot, J. Debuigne, D. Ansel, *C. R. Sci. Paris, Chimie/Chemistry* 4, (2001), 381-387.
- [11] I. Gurappa, *Materials Science and Engineering A* 356, (2003), 372-380.
- [12] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco, D. T. Brown, *Prosthetic Dentistry* 195, (2001), 196-202.
- [13] H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Dunod, Paris, 1976.
- [14] N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorenz, H. Rosswag, *Electrochimica Acta* 18, (1973), 421-425.
- [15] J. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, (1963).

- [16] H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, *Electrochimica Acta* 48, (2003), 985-991.
- [17] C. Fiaud, *Proceedings of the 8th European Symposium Corr Inhibitors Ann. Univ. Ferrara* N.S., Sez. V, Suppl. N. 10, (1998), 929-949.
- [18] H. Strandberg, L. G. Johansson, *Electrochemical Society* 145, (1998), 1094-1100.
- [19] B. Milet, *Thèse de doctorat de l'université Paris VI*, Electrochimie, 1994.
- [20] Techniques de l'ingénieur, Constante physico-chimiques, K₃, K 121.
- [21] M. Khadiri, A. Benyaich, A. Outzourhit, E. L. Ameziane, *Ann. Chim. Sci. Mat* 25, (2000), 447-455.
- [22] LEFKIR « *Protection par modification du milieu corrosif : inhibition* » *Journées sur les inhibiteurs de corrosion*, Boumerdes 17 Mai, (1995), 153-159.
- [23] C. Törnkvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygraf, *Electrochem. Soc* 136, (1989), 59-64.
- [24] F. Chaouket, A. Srhiri, A. Benbachir, A. Frignani, *Proceedings of the 8th European Symposium Corr Inhibitors Ann. Univ. Ferrara*, N.S., Sez. V, Suppl. N. 10, (1995), 1031-1041.
- [25] S. El Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi, S. Kertit, *Ann. Chim. Sci. Mat* 27, (2002) 63-72.
- [26] S. El Hajjaji, A. Lgamri, D. Aziane, A. Guenbour, E. M. Essassi, M. Akssira, A. ben Bachir, *Progress in Organic Coating* 38, (2000), 207-212.
- [27] I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, New york, London (1952).