

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Année : 2012

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO_3)

Option : Science et Génie des Surfaces

Présenté par : Mr.Said BOUKERCHE

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

Mr. Abdelaziz HIMOUR

Pr Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : Mr.Moussa ZAHZOUH

Pr Université Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEURS :

Mme. Sihem ABDERRAHMANE

Pr Université Badji Mokhtar-Annaba

Mr. Hacène CHADLI

Pr Université Badji Mokhtar-Annaba

Mr. Omar ASSALA

MC Université Badji Mokhtar- Annaba

Résumé

Le comportement électrochimique et électrique du Cuivre dans un milieu acide (HNO₃)

Le cuivre et ses alliages ont de nombreuses applications dans les industries chimiques, les centrales thermiques, nucléaires et dans l'industrie de l'électronique.

Ce travail étudie le comportement à la corrosion du cuivre dans une solution HNO₃ 1 M en absence et en présence de l'inhibiteur: la Cystéine.

Des mesures de l'influence de l'épaisseur du film passif sur les propriétés électriques ont été réalisées.

La caractérisation électrochimique a été effectuée par des mesures potentiodynamiques et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Des mesures gravimétriques ont été aussi réalisées.

Les courbes de polarisation ont montré que la Cystéine agit comme un inhibiteur mixte. Pour une concentration de 10⁻⁴ M, son efficacité inhibitrice est de l'ordre de 88 % .

La cinétique d'adsorption correspondante obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques, et électrochimiques dans la température ambiante (25°C)

La caractérisation physique a été effectuée par effet Hall: la méthode des quatre pointes.

Le nombre des électrons libres dans un volume donné influe sur les caractéristiques physiques du cuivre. Le cuivre acquiert une bonne conductivité électrique pour un nombre de porteurs de charge suffisamment grand.

Mots clés : Cuivre, Acide, Corrosion, Inhibition, Cystéine, effet Hall

The electrochemical and electrical behavior of copper in an acid medium (HNO₃)

Abstract:

Copper and its alloys know many industrial applications, more particularly in the chemical industries, the power stations, nuclear and in the electronics industry.

This work describes the study of the behaviour to the corrosion of copper in nitric acid solution with and without inhibitor: the cysteine.

Measurements of the influence thickness of passive film on the electric properties were carried out.

Electrochemical characterization was performed with measures potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy. Gravimetric measurements were also allowed .

The curves of polarization indicated that the cysteine acts like mixed inhibitor and its inhibiting effectiveness reaches a value of about 88% to 10^{-4} M.

It proved that the adsorption of the molecules of these products on metal surface is done according to the isotherm of Langmuir.

The study was carried out by gravimetric, and electrochemical methods in a room temperature (about 25 °C).

Physical characterization was performed by Hall effect: the method of four points.

The number of free electrons in a given volume affects the physical characteristics of copper. Copper acquires a good electrical conductivity for a sufficiently large number of charge carriers.

Keywords: Copper, Acid, Corrosion, Inhibition, Cysteine, Hall effect.

السلوك الكهروكيميائي و الكهربائي للنحاس في وسط حامضي (محلول حمض النتريك)

الملخص

إن معدن النحاس و بعض سبائكه يعرف تطبيقات في مجالات صناعية عدّة ، نذكر منها تلك المرتبطة بالصناعات الكيميائية، المحطات الحرارية و النووية، و في الصناعات الإلكترونية.

يقدم هذا العمل نتائج دراسة تآكل معدن النحاس المتواجد في محاليل مائية لحمض النتريك 1 نظامي. كما يتناول بالدرس التأثير التثبيطي لمركب السيسيتين.

وقد أنجزت قياسات لدراسة تأثير سمك الفيلم السلبي على الخصائص الكهربائية لمعدن النحاس.

تم أثناء هذه الدراسة، استعمال الطرق التحليلية الوزنية و كذا الطرق الكهروكيميائية . جرت التحاليل في درجات حرارة المخبر (25° م).

بيّنت منحنيات جهد - تيار أن السيسيتين يعمل كمثبط فعّال و أنه من المثبطات المختلطة ، إذ بلغت فعاليته التثبيطية 88 % عند التركيز 10⁻⁴ نظامي.

لوحظ أيضا أن هذا المركب يدمص على سطح المعدن ، و أن الإدمصاص يتبع قانون لانجمير في المحاليل المائية لحمض النتريك 1 نظامي .

إن تحديد الخصائص الفيزيائية للنحاس أنجز بمفعول هال: طريقة الأربعة رؤوس.

إن عدد الإلكترونات الحرة في حجم معين يؤثر على الخصائص الفيزيائية لمعدن النحاس، حيث يكتسب هذا المعدن ناقلية كهربائية جيدة من أجل عدد كبير من حاملات الشحنة.

الكلمات الأساسية: نحاس ، حمض ، تآكل ، تثبيط ، السيسيتين ، مفعول هال .

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1.CORROSION.....	4
I.1.1.Historique.....	
I.1.2.Morphologie de la corrosion.....	
I.1.2.1.Corrosion uniforme ou généralisée.....	
I.1.2.2.Corrosion localisée.....	5
I.1.2.2.1.Corrosion par piqûre.....	
I.1.2.2.2.Corrosion intergranulaire.....	
I.1.2.2.3.Corrosion sous contrainte.....	6
I.1.2.2.4.Corrosion par crevasses.....	
I.1.2.2.5.Corrosion galvanique.....	7
I.1.2.2.6.Corrosion sélective.....	
I.1.2.2.7.Corrosion fatigue.....	
I.1.2.2.8.Corrosion avec érosion.....	8
I.1.2.2.9.Corrosion par cloquage.....	
I.1.2.2.10.Corrosion atmosphérique.....	
I.2.FACTEURS DE LA CORROSION.....	
I.2.1.Le milieu.....	9
I.2.1.1.Concentration du réactif.....	
I.2.1.2.pH du milieu.....	
I.2.1.3.La température.....	
I.2.2.Le matériau.....	
I.3. PROTECTION CONTRE LA CORROSION	
I.3.1.Le choix des matériaux.....	10
I.3.2.La modification des milieux corrosifs.....	
I.3.2.1.La désaération.....	
I.3.2.2.Les inhibiteurs de corrosion.....	11
I.3.2.2.1. Historique	
I.3.2.2.2. Définition	
I.3.2.2.3. Propriétés	
I.3.2.2.4. Utilisation industrielles courantes	12

Sommaire

I.3.2.2.5. Les classes d'inhibiteurs	
I.3.2.2.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	
I.3.2.2.5.1.1. Les inhibiteurs organiques	
I.3.2.2.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux	13
I.3.2.2.5.2. Mécanismes d'action électrochimique	
I.3.2.2.5.3. Mécanismes d'action interfaciale	14
I.3.2.2.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	
I.3.2.2.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat...	15
I.3.2.2.6. Pouvoir protecteur des films formés	
I.3.3. Protection cathodique.....	16
I.3.3.1. Protection par anode sacrificielle.....	
I.3.3.2. Cas de la protection par courant imposé.....	
I.3.4. Protection anodique.....	17
I.3.5. Les revêtements.....	
I.3.5.1. Les couches de conversion.....	
I.3.5.2. Les revêtements métalliques.....	18
I.3.5.3. Les revêtements minéraux.....	19
I.3.5.4. Les revêtements organiques.....	
I.4. METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION.....	
I.4.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	20
I.4.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel	
I.4.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion	
I.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	21
I.4.5. La gravimétrie	
I.5. CONCLUSION DU CHAPITRE I	

Chapitre II : Comportement électrochimique et électrique du cuivre

II.1. INTRODUCTION.....	23
II.2. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES.....	24
II.2.1. Le cuivre.....	
II.2.1.1. Propriétés électriques.....	

Sommaire

II.2.1.2. Conductibilité thermique.....	25
II. 2.1.3. Aptitude à la constitution d'alliages.....	
II.2.1.4. Résistance à la corrosion.....	
II.2.1.5. Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin.....	27
II.2.2. L'acide nitrique.....	28
II.2.2.1. Comportement chimique.....	
II.2.2.1.1. Caractère acido-basique.....	
II.2.2.1.2. Caractère redox.....	
II.2.2.2. Comportement électrochimique de l'acide nitrique.....	29
II.2.2.2.1. Potentiel redox.....	
II.2.2.2.2. Mécanismes.....	30
II.2.3. Produits de réduction de l'acide nitrique.....	31
II.2.3.1. Comportement redox de l'acide nitreux.....	
II.2.3.1.1. Processus chimique.....	
II.2.3.1.2. Processus électrochimique	32
II.3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DU CUIVRE.....	
II.3.1. Introduction.....	
II.3.2. Mesure des propriétés électrique.....	33
II.3.2.1. Effet Hall	
II.3.2.2. Méthode de Van der Pauw	37
II.3.2.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes	38
II.4. CONCLUSION	39

Chapitre III : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

III.1. MATERIAU.....	40
III.2. CELLULE, MONTAGE ET ELECTROLYTE.....	
III.2.1. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	
III.2.2. Préparation de l'échantillon.....	41
III.2.3. Milieu d'étude et Inhibiteur	
III.2.3.1. Milieu d'étude (Electrolyte)	
III.2.3.2. Inhibiteur de corrosion	
III.3. METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA CORROSION.....	42

Sommaire

III.3.1. Généralités.....	
III.3.2. La gravimétrie.....	
III.3.3. Techniques électrochimiques.....	43
III.3.3.1. Techniques stationnaires.....	44
III.3.3.1.1 Chrono-potentiométrie.....	
III.3.3.1.2. Courbe de polarisation au voisinage de E_{corr} ...	
III.3.3.1.3. La loi de Tafel.....	45
III.3.3.2. Techniques transitoires.....	48
III.3.3.2.1. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	
III.3.3.2.1.1. Généralités.....	
III.3.3.2.1.2. Principe de la technique de l'impédance.....	49
III.3.3.2.1.3. Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance...50	
III.3.3.2.1.4. Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance.....	
III.3.3.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	55
III.3.3.2.2.1. Adsorption simple.....	
III.3.3.2.2.2. Formation d'un film tridimensionnel.....	56
III.4.MESURE DES PROPRIETES ELELCTRIQUES.....	58
III.4.1. MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES.....	
III.4.1.Technique de caractérisation.....	
III.5. CONCLUSION	61

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.MESURES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUES.....	62
IV.2.ESSAIS D'IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES.....	64
II.2.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques obtenus pour les courtes durées d'immersion.....	
IV.3.ESSAIS DE PERTE DE MASSE.....	73
IV.4.ISOTHERME D'ADSORPTION.....	74
IV.4.1.Isotherme d'adsorption.....	
IV.4.1.1.Détermination des taux de recouvrement.....	

Sommaire

IV.4.1.2.Tracé de l'isotherme d'adsorption.....	75
IV.5.MESURES DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.....	79
IV.5.1.Technique de caractérisation	
IV.5.2.Caractéristiques électriques.....	81
IV.5.2.1.Etude de la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.....	82
IV.5.2.2. Etude de la variation de la mobilité de Hall en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.....	83
IV.5.2.3. Etude de la variation de la concentration des porteurs de charges en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.....	84
 Conclusion générale et perspective	
 CONCLUSION.....	 85
PERSPECTIVE.....	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	88

INTRODUCTION

"Le cuivre est un métal rouge, un peu rosé lorsqu'il est bien pur et privé de toute trace d'oxyde..." ou "Le cuivre n'est pas l'un des métaux les plus altérables. Toutefois, de nombreux réactifs l'attaquent assez facilement." Tels sont les mots qu'utilise P. Pascal pour commencer les descriptions des propriétés physiques et chimiques du cuivre dans son Nouveau Traité de Chimie Minérale [1]. Sa couleur caractéristique est, en effet, bien connue de tous. Tout aussi notoires sont ses alliages avec l'étain pour former le bronze des médailles et des statues, ou avec le zinc, constituant le laiton très répandu en robinetterie notamment. Plus méconnus, les alliages cupro-nickel et cupro-aluminium n'en sont pas moins très présents dans notre vie, les premiers dans nos pièces de monnaies, et les seconds dans les canalisations d'eau de mer. Les statues et toitures de bronze devenues vert-de-gris et les anciennes pièces de quelques centimes ternies au contact de l'air lui ont donné la réputation d'un métal très oxydable, et il est souvent considéré comme très banale, presque au même titre que le fer.

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les installations et les équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'utilisation de plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anti-corrosion efficaces, et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection. Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion, facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour que le ou les quelque(s) produit(s) utilisé(s) soit(ent) d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des

Introduction

mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple : métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier le comportement électrochimique et électrique du cuivre dans des solutions aqueuses d'acide nitrique, et de mettre en évidence l'utilisation d'inhibiteurs organiques ou inorganiques pour sa protection en ce milieu. Le choix de ce métal est justifié par ses propriétés conductrices et son coût moins important que d'autres métaux plus conducteurs tels que l'or ou l'argent. Il se justifie également dans le cadre de l'utilisation de l'acide nitrique comme agent décapant dans le domaine de l'électronique où le cuivre est notamment le matériau conducteur par excellence.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du cuivre en milieu acide [1-8]. Ainsi les thiols ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [9-23]. En particulier, le thiophénol présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre [21]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales « d » du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire [24-27]. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'étudier le pouvoir inhibiteur des acides aminés notamment la cystéine et de l'iodure de potassium vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. On peut espérer que ces composés ayant plusieurs sites actifs, il se produira un effet inhibiteur plus important de la dissolution du cuivre. Si la capacité inhibitrice de certains disulfures a été mise en évidence [28,29], rares sont les études qui ont été menées avec ces composés pour le cuivre en milieu acide nitrique [30].

Le plan du présent travail est le suivant :

Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement des éléments généraux sur la corrosion et la protection contre la corrosion par différentes méthodes, notamment par les

Introduction

inhibiteurs, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection du cuivre. Les méthodes d'étude des inhibiteurs sont décrites.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le comportement du cuivre et ses alliages, le milieu corrosif et les méthodes de caractérisation physique.

Le troisième chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales et les méthodes de traitement de ces résultats.

Enfin, les résultats expérimentaux sont regroupés dans le quatrième chapitre. Ce dernier chapitre expose et commente les résultats de mesures électrochimiques classiques, et d'essais d'impédance électrochimique et de perte de masse. Ces résultats sont mis à profit pour comprendre les mécanismes d'action de l'inhibiteur d'étude. Ensuite, l'influence des paramètres des échantillons sur les caractéristiques électriques telles la résistivité, la mobilité, la concentration des porteurs de charges.

La dernière partie conclut sur l'ensemble de ce travail.

ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ETUDE

I.1 CORROSION

I.1.1. Historique

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou de vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... Les propriétés des matériaux sont alors altérées.

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). EVANS [31] puis WAGNER et TRAUD [32] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique.

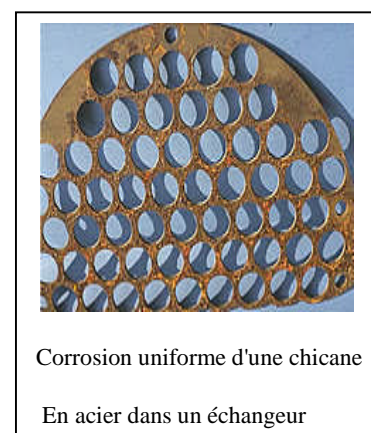
Il existe différents types de corrosion [33]

I.1.2. Morphologie de la corrosion

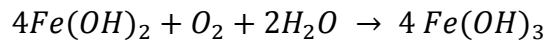
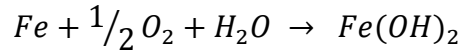
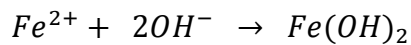
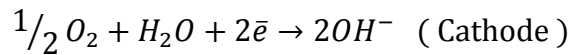
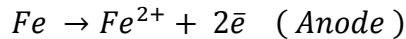
La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion.

I.1.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la plus banale et la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus ou moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps [34].



Une tôle de fer, en milieu électrolytique conduit à la formation de la rouille, par la mise en place d'une réaction anodique couplée à une réaction cathodique.



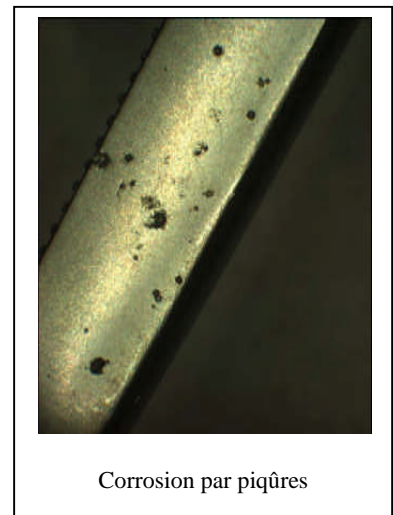
I.1.2.2. Corrosion localisée

Comme son nom l'indique, elle est localisée sur des sites bien précis du métal. Il en existe plusieurs types, et leur caractéristique commune est qu'ils correspondent à l'existence de multi- électrodes locales (existence de micro -pile due à l'hétérogénéité de la surface métallique).

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par la perte de poids ou de la diminution de l'épaisseur. Pour se faire, on doit réaliser des observations métallographiques et des mesures électrochimiques [35].

I.1.2.2.1. Corrosion par piqûre

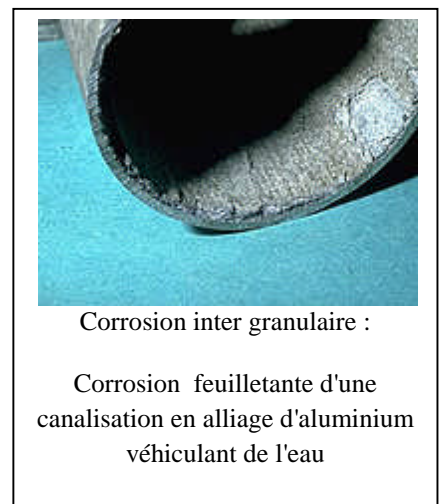
La corrosion par piqûre ou piqûration (pitting) est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives. L'attaque se limite à des trous localisés qui pourront progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface demeure intact. L'installation peut être perforée en quelques jours sans perte de masse appréciable [36].



Corrosion par piqûres

I.1.2.2.2. Corrosion inter granulaire

C'est un type d'attaque localisée aux joints des grains du métal. Le potentiel à ce niveau n'est pas le même que dans le grain. Le joint de grain agit comme anode, c'est un type de corrosion particulièrement dangereux, car bien que la quantité de métal attaqué soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées. Pour les aciers inoxydables Fe-Cr, l'application d'une forte d.d.p au niveau des joints de grain est liée à la ségrégation des carbures de chrome au niveau des joints.

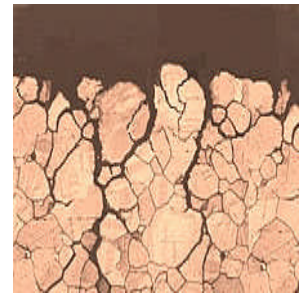


Corrosion inter granulaire :

Corrosion feuilletante d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau

I.1.2.2.3. Corrosion sous contrainte

Beaucoup d'alliages, soumis à des contraintes externes ou internes présentent des fissures inter granulaires ou transgranulaires. Lorsqu'ils sont dans un environnement corrosif, il y a une action conjointe de l'environnement et des contraintes mécaniques. La fissuration par corrosion sous contrainte est essentiellement étudiée sur des alliages; il faut toutefois noter qu'elle a été observée sur des métaux purs (Fe et Cr) où elle semble être associée à des impuretés aux joints de grains [37].



Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux

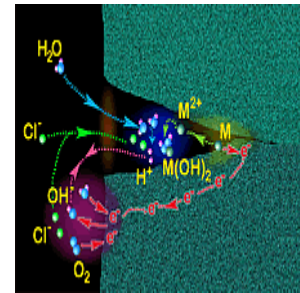
I.1.2.2.4. Corrosion par crevasses

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres, à l'intérieur des crevasses et fissures fermées par :

- la géométrie des structures (rivetage, filetage etc.....)
- le contact du métal avec des parties non métalliques.
- le dépôt de particules en suspension dans la solution.

Bien que la corrosion cavernueuse puisse se produire dans la majorité des solutions corrosives, ce type de corrosion se rencontre surtout dans les solutions neutres.

Par ailleurs dans les alliages de cuivre (bronze en particulier), la corrosion cavernueuse paraît principalement liée aux différences de concentration d'ions cuivriques. Elle se produit alors dans la région, où la concentration d'ion cuivre est plus faible : la partie extérieure de l'interstice se corrode. Comme ce type de corrosion est très général, la meilleure méthode pour l'éviter consiste généralement à intervenir au niveau de la conception des structures. Il s'agit d'éviter les conditions géométriques susceptibles de favoriser cette corrosion [38].



Corrosion Caverneuse



Corrosion cavernueuse d'un acier allié sous un joint

I.1.2.2.5. Corrosion galvanique

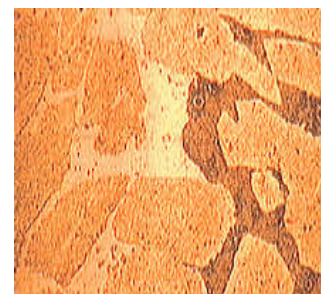
C'est un type de corrosion que l'on rencontre lorsque deux métaux différents M et N, en contact électrique, sont plongés dans un même milieu corrosif. Lorsque ces deux métaux sont électriquement isolés, ils constituent deux électrodes indépendantes, ayant chacune son comportement propre. Par contre, lorsqu'ils sont en contact électrique, ils se comportent comme une seule électrode. On dit qu'ils forment un couple galvanique. Sur cette électrode unique, des réactions anodiques et cathodiques se déroulent simultanément. Le système fonctionne de telle manière que le courant total anodique est égal au courant total cathodique. Le potentiel $E_{(M/N)}$ des métaux couplés est intermédiaire entre les potentiels de corrosion E_M et E_N des deux métaux pris indépendamment. Les courants de corrosion des deux métaux sont profondément modifiés. Le métal le plus noble voit sa corrosion diminuer, tandis que l'inverse se produit pour le métal le moins noble.



Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre

I.1.2.2.6. Corrosion sélective

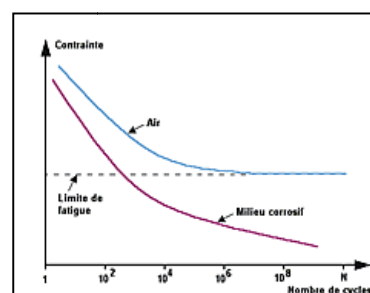
Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion apparaît pour certaines nuances d'alliages dont les éléments de base sont caractérisés par des potentiels électrochimiques différents. Les exemples les plus spectaculaires de corrosion sélective se manifestent dans les laitons (Zn-Cu). Le métal le moins noble (Zn) s'oxyde préférentiellement au cuivre, on assiste alors à une désinsification du laiton. Dans ce cas le laiton se colore en rouge ; il devient poreux et très fragile, sans que les dimensions de la pièce ne soient modifiées.



Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

I.1.2.2.7. Corrosion fatigue

Ce type de corrosion est une fissuration du métal, provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques externes alternées et d'une attaque par le milieu.



Contrainte appliquée en fonction du nombre de cycles

I.1.2.2.8. Corrosion avec érosion

Dans ces conditions, l'abrasion du métal, due au mouvement du liquide ou bien celui des particules solides qu'il peut convertir, accélère la corrosion par déchirement du revêtement protecteur et mise à nu du métal.



Corrosion érosion
/abrasion/cavitation

I.1.2.2.9. Corrosion par cloquage

Il s'agit de la formation de poches d'hydrogène sous très forte pression dans certains aciers, par suite de recombinaison de l'hydrogène absorbé au cœur du métal.

I.1.2.2.10. Corrosion atmosphérique

Comme son nom l'indique, la corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier, l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte.

La vitesse de corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte. Elle est donc, en ce sens comparable à la corrosion en milieu liquide. Il n'y a pas évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte. Ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors de phases de séchage pour se reformer lors de phases d'humidité élevée.

Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

Dans la plupart des cas (corrosion galvanique, caverneuse, par piqûres, etc.), c'est la formation d'une pile de corrosion qui est à l'origine de la corrosion.

Une pile de corrosion est une pile électrochimique qui se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés.

I.2. FACTEURS DE LA CORROSION

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui jouent un rôle déterminant dans leur évolution. Ces facteurs dépendent des caractéristiques du métal et du milieu environnant.

I.2.1. Le milieu

La nature de l'environnement et ses modifications sont souvent des facteurs directeurs dans la corrosion.

I.2.1.1. Concentration du réactif

On ne peut pas toujours prévoir que l'augmentation de la concentration d'un réactif favorise ou au contraire diminue la vitesse d'attaque d'un métal.

I.2.1.2. pH du milieu

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques sont dues au pH de la solution. *POURBAIX* a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou stable vis à vis du réactif.

I.2.1.3. La température

L'effet de la température est un facteur très important. La vitesse de corrosion, pour une concentration en O_2 donnée, double approximativement pour chaque augmentation de $30^\circ C$ de la température quand elle est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. L'augmentation de la vitesse est plus du double quand elle est contrôlée par le dégagement d'hydrogène [39].

I.2.2. Le matériau

Le comportement d'un matériau vis à vis de la corrosion dépend le plus souvent, de son couplage à un autre matériau ayant dans le même milieu un potentiel différent ou de son hétérogénéité qui peut provenir de:

- Précipitation préférentielle (cas des alliages).
- Inclusion ou impuretés.
- Défaut de fabrication.
- Différences notables de température.
- Différences de concentration en éléments d'addition.

I.3. PROTECTION CONTRE LA CORROSION

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

I.3.1. Le choix des matériaux

La résistance à la corrosion des matériaux métalliques peut être obtenue de trois façons différentes :

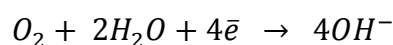
- Dans leur domaine d'immunité pratique : hormis les métaux précieux, le cuivre et le nickel peuvent éventuellement se trouver dans cette situation lorsqu'ils sont utilisés en milieux proches de la neutralité et faiblement oxydants (milieux désaérés).
- Dans leur domaine de passivité : c'est le cas le plus courant. Il faut alors se prémunir des risques de corrosion localisée.
- Dans leur domaine d'activité, mais il faut souvent prévoir des mesures de protection.

I.3.2. La modification des milieux corrosifs

Il est parfois possible de modifier les milieux pour les rendre moins corrosifs sans dommage pour leurs autres fonctions. En général cette modification est soit une élimination de l'oxygène dissous, soit l'addition d'inhibiteurs, mais il arrive aussi que l'on puisse modifier le pH ou même d'autres caractéristiques du milieu. La plupart des circuits de refroidissement fermés ou semi-fermés et les bouilleurs utilisent ces techniques pour limiter la corrosion, ce qui constitue une part importante de l'industrie du traitement de l'eau.

I.3.2.1. La désaération

Elle a pour objectif de rendre le milieu moins oxydant en supprimant la réaction cathodique de réduction de l'oxygène :



En l'absence de tout autre oxydant, elle entraîne donc une baisse du potentiel de corrosion (Figure I.1.). Elle est donc appliquée surtout aux matériaux non passivables comme l'acier au carbone. C'est ainsi que fonctionnent la plupart des circuits de refroidissement fermés. En milieu neutre, elle peut aussi garantir la résistance à la corrosion localisée d'alliages passivables notamment en milieux chlorurés.

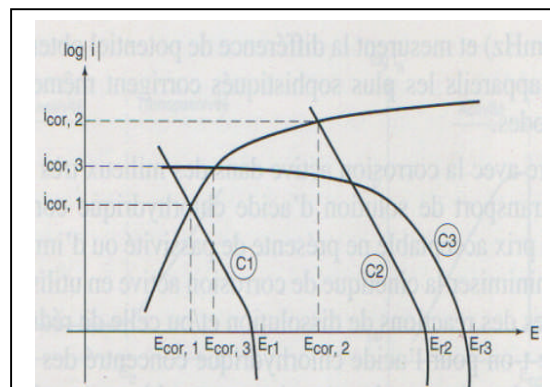


Figure I.1 Corrosion active : influence de la cinétique de la réaction cathodique C.

1) Milieu peu oxydant. 2) Milieu oxydant, pas de limitation par diffusion. 3) Milieu très oxydant, limitation par la diffusion.

I.3.2.2. Les inhibiteurs de corrosion

I.3.2.2.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; au lieu d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [40], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [41].

I.3.2.2.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [42].

I.3.2.2.3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est

particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

I.3.2.2.4. Utilisation industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc).
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.3.2.2.5. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs. Celles-ci se distinguent les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

I.3.2.2.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

I.3.2.2.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [43]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur

fixation sur le métal, sont :

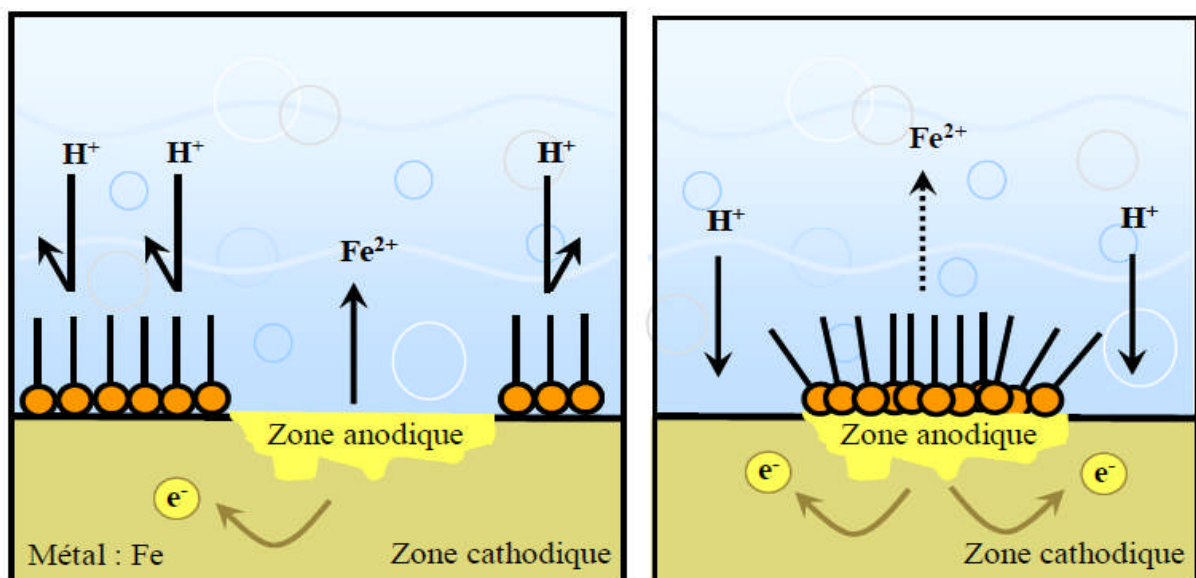
- Le radical aminé (-NH₂).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

I.3.2.2.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution, et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.3.2.2.5.2. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (figure I.2).



a) blocage des sites CATHODIQUES

b) blocage des sites ANODIQUES

Figure I.2 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.[d'après 44]

Les inhibiteurs anodiques agissent par formation d'une couche passive et doivent être utilisés avec précaution, car ils peuvent rendre perforante une corrosion, au départ, généralisée [45]. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode par piqûration. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est quant à lui basé la plupart du temps, sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde [46]. De ce fait, ces inhibiteurs sont plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser de corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

I.3.2.2.5.3. Mécanismes d'action interfaciale

I.3.2.2.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. Trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van Der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables, car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres par leur

grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

I.3.2.2.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [47-49]. Les inhibiteurs d'interphase ne se suffisent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple). Ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.3.2.2.6. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (1).

$$\text{Pouvoir protecteur}(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

En plus des protections dites "mécaniques", c'est à dire formant un obstacle entre le milieu et les métaux (revêtements métalliques ou organiques tels les peintures), ont été développés de nouveaux modes de protection, en partant d'un autre principe de réflexion sur le problème de la corrosion : en effet, pourquoi cherche-t'on à protéger l'acier (ou tout autre métal), si on peut rendre la réaction responsable de la destruction du métal impossible ? Pour cela, on va déplacer artificiellement le potentiel de corrosion naturel, soit en faisant réagir le métal comme une cathode (protection cathodique), soit comme une anode (protection anodique) [50-52].

1.3.3. Protection cathodique

Protéger un matériau de telle sorte que la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible revient à se placer dans des conditions de polarisation où le potentiel sera inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique, ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}]$$

Les conditions de la protection cathodique sont donc : $V_c < E_m$ ou $I_c > I_{critique}$
Il apparaît ainsi deux méthodes différentes :

1.3.3.1. Protection par anode sacrificielle

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [50-52]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

Si l'on considère le cas de blocs de zinc utilisés pour protéger les coques en acier des bateaux, on a deux réactions qui vont se produire :

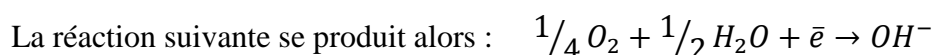


En fait, le potentiel du fer E_c devient plus négatif que son potentiel de corrosion naturelle : la réaction d'oxydation du fer est remplacée par celle du zinc.

1.3.3.2. Cas de la protection par courant imposé

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé.

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer qui se trouve alors à un potentiel $E_p < E_m$.



C'est à dire la réduction de l'eau en H_2 , l'ion OH^- réagissant aussitôt.

Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de

pH à la cathode par libération d'ions OH^- , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions H^+ (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. A contrario, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

De plus, les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de $\text{Mg}(\text{OH})_2$; ces dépôts, en protégeant la surface de l'acier de l'eau de mer, limitent fortement les valeurs de courant nécessaires pour que la protection cathodique fonctionne : il faut donc obligatoirement faire évoluer, au cours du temps, les conditions de protection [50-52].

1.3.4. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [50-52].

1.3.5. Les revêtements

Les revêtements utilisables pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion sont de plus en plus nombreux, notamment du fait du développement de nombreuses méthodes physiques et chimiques de dépôt. Les principaux types de revêtements sont les suivants :

- des couches de conversion.
- les revêtements métalliques.
- les revêtements minéraux tels que l'émail et les dépôts de céramique.
- les revêtements organiques parmi lesquels les peintures. [53]

1.3.5.1. Les couches de conversion

Ce sont des couches superficielles protectrices obtenues par modification superficielles de la structure du matériau :

- la phosphatation des aciers est obtenue par immersion dans des solutions de

phosphate de zinc ou de manganèse. Des couches de phosphatation minces (quelques g/m^2) sont utilisées en sous-couche pour la protection de la surface et l'accrochage des peintures ; des couches épaisses (≈ 10 à 40 g/m^2) peuvent assurer la protection la rouille.

- la chromatisation est obtenue par immersion dans une solution de bichromates avec ou sans passage de courant. Elle forme une couche protectrice contenant des oxydes de chrome et du métal de base. Elle s'applique parfois après une phosphatation. La chromatisation est utilisée avant peinture sur les tôles automobiles ou avant étamage sur le fer blanc. Son champ d'application principal est constitué par le zinc, l'aluminium et le cadmium.
- l'anodisation, principalement des alliages d'aluminium, mais aussi de titane, consiste à faire croître une couche d'oxyde épaisse et adhérente, par application d'un potentiel anodique élevé (jusqu'à plusieurs dizaines de volts), en milieu aqueux, par exemple sulfurique. Des épaisseurs d'oxyde de plusieurs microns ou dizaines de microns sont ainsi obtenues. La couche d'oxyde est composée d'une couche barrière compacte et d'une couche externe poreuse. La croissance de la couche barrière se fait par diffusion ionique à travers l'oxyde et son épaisseur augmente de façon linéaire avec le potentiel appliqué. Un traitement de colmatage des couches externes poreuses, par exemple par chromatisation, améliore l'efficacité de l'anodisation et/ou permet des colorations à usage décoratif.

I.3.5.2. Les revêtements métalliques

Les revêtements métalliques ont deux fonctions selon que le métal utilisé est plus ou moins noble que le matériau à protéger :

- **revêtements anodiques** : si le revêtement est moins noble que le substrat, il assure une protection par effet barrière et, en cas de défaut local, il protège le substrat du fait d'un couplage galvanique favorable. Par contre, le revêtement est progressivement consommé par la corrosion. C'est une forme de protection cathodique. [50;51]

Les revêtements de zinc appliqués sur l'acier fonctionnent ainsi.

- **revêtements cathodiques** : si le revêtement est plus noble que le substrat, il n'assure qu'un effet barrière. En effet, en cas de défaut, le substrat devient une anode et peut subir une corrosion locale très accélérée en raison des rapports de surface très défavorables. Les revêtements de nickel ou de chrome appliqués à l'acier sont des revêtements cathodiques.

La qualité de ces revêtements réside donc dans l'absence de porosité ouverte et de défauts.

Les revêtements métalliques peuvent être obtenus par électrodéposition (Cr, Ni, Cu, Zn, Au ...), par trempage dans un bain fondu (Zn), par dépôt physique (évaporation sous vide, dépôt ionique, pulvérisation cathodique) ou chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD) ou aqueuse (nickel chimique), voire par dépôt de soudure ou par calaminage (aciers inoxydables). Les épaisseurs ainsi déposées varient de façon très large de quelques μm à quelques mm selon les applications recherchées. [50;51]

I.3.5.3. Les revêtements minéraux

L'émail, les dépôts de céramiques sont utilisés dans des situations difficiles où les conditions thermiques et chimiques rendent impossibles l'utilisation d'autres revêtements. Ces revêtements n'autorisent aucune mise en forme et exigent des précautions de manipulation.

Les techniques modernes de dépôts (CVD, PVD...) permettent le développement d'un nombre croissant de revêtements minéraux à base d'oxydes, de carbures, de nitrures, etc. dont certains ont des propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion aqueuse.

I.3.5.4. Les revêtements organiques

Il existe une grande variété de revêtements organiques parmi lesquels les polymères et les peintures.

Ces revêtements limitent ou empêchent l'accès du milieu au substrat. Ainsi, les peintures constituent une membrane semi-perméable qui limite la diffusion de l'eau et de l'oxygène et empêche la migration d'ions nocifs comme les chlorures vers le substrat. Ces revêtements, notamment les peintures, sont souvent appliqués sur des surfaces déjà protégées par un traitement de conversion ou d'anodisation. De plus, ils peuvent contenir des charges d'inhibiteurs ou parfois de poudres assurant une protection cathodique (peintures au zinc).

Les revêtements organiques présentent l'avantage d'une bonne plasticité qui autorise parfois leur application avant la mise en œuvre finale des matériaux (tôles pré-laquées pour le bâtiment) et sont souvent relativement faciles à appliquer et à réparer sur site.

I.4. METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [54,55]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

I.4.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

I.4.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\log i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

Il faut toutefois se rappeler que :

Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode: le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ses possibilités ; le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon, et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).

I.4.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également

permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

I.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I=f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

I.4.5. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

I.5. CONCLUSION DU CHAPITRE I

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [56], ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Chapitre I-Etude bibliographique

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude. En particulier, pour la protection du cuivre et de ses alliages, les inhibiteurs à base de groupements aminés ou soufrés (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés.

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

II.1.INTRODUCTION

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques. Il est notamment le matériau conducteur par excellence des équipements électriques et électroniques [57]. Plus récemment, il est très employé dans l'industrie du circuit imprimé [58-60]. Le cuivre est un métal relativement noble, son oxydation ou sa dissolution nécessite l'emploi d'oxydants forts.

La dissolution chimique et l'électrodéposition constituent les principales réactions utilisées pendant la fabrication des équipements électroniques. Les bains de dissolution de ce métal, sont généralement formulés à base d'un oxydant puissant HNO_3 .

Il est bien connu que les propriétés oxydantes de l'acide nitrique sont plus fortes que celles du proton [61]. De ce fait, il permet la dissolution ou la corrosion des métaux relativement nobles. De telles réactions ont été étudiées et en particulier la corrosion du cuivre [62-72]. Turrentine [73] s'interrogeait sur le produit final de la réduction d' HNO_3 sur le cuivre, il concluait qu'en présence des ions cuivre (II), le NO est le produit principal, mais c'est le NH_3 qui devient prépondérant en absence de ces derniers. Smol'yaninov [74] a conclu que la vitesse de corrosion augmente avec la concentration et la température. Certains auteurs [75,76] supposaient que la corrosion du cuivre conduit à la formation d'oxydes. Repa et coll. [77] ont proposé un mécanisme de dissolution de cuivre en milieu acide nitrique, semblable à celui d'une réaction en chaîne dans lequel l'étape de propagation est celle produisant l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'azote avec libération de chaleur, cette chaleur dégagée, active les molécules d' HNO_3 . Ces derniers réagissent à leur tour avec celles d' HNO_2 . Milyutin et Shul'tin [78] ont conclu qu'en solutions diluées d'acide nitrique, l'oxydation du cuivre est une réaction électrochimique par contre, en milieu concentré, elle devient une réaction chimique. El-Cheikh et coll. [79] ont rapporté dans leur travail que la dissolution du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide nitrique a lieu en deux étapes :

La première étape est une cinétique d'ordre un, par rapport à la concentration en HNO_2 , Contrôlée par le phénomène d'adsorption-désorption. La seconde est une cinétique d'ordre zéro, par rapport à la concentration en acide nitreux (HNO_2), gouvernée par la diffusion. Sur la base des résultats obtenus en utilisant la technique du disque tournant, Hülya Demir et coll. [80] ont présenté une équation cinétique décrivant la dissolution du cuivre métallique en milieu acide nitrique. Plusieurs auteurs [81-84] ont attribué le rôle de catalyseur à l'acide nitreux lors de la

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

dissolution du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide nitrique.

Il a été reporté dans la littérature que la dissolution du cuivre en milieu acide nitrique s'effectue selon un mécanisme auto-catalytique. Pendant la première étape de ce mécanisme, HNO_2 se forme et agit par la suite en tant que catalyseur. Ce mécanisme permet l'explication de curieuses observations telles que la diminution de la vitesse de corrosion par agitation [62, 85,86] ou par ajout de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [87], où l'acide nitreux est, respectivement éloigné ou détruit chaque fois qu'il est formé à la surface du métal. Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la réduction cathodique de l'acide nitrique en solutions aqueuses. Inversement, la réduction cathodique des ions nitrates a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, il a été établi que la réduction de l'acide nitrique sur des matériaux cathodiques tels que l'acier [88] ou le graphite [89] conduit en HNO_2 qui n'est pas stable en solutions acides.

Malgré tous ces travaux concernant le mécanisme de la dissolution du cuivre en milieu HNO_3 , il est surprenant de constater que la littérature ne présente pas de preuves expérimentales sur la nature des intermédiaires. Ce travail a été réalisé dans la perspective d'étudier par méthodes électrochimiques, le comportement du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide nitrique.

II.2. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

II.2.1. Le Cuivre

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre: 55 g à la tonne. Présence dans les organismes vivants: 1 à 10 milligrammes par kg. Dans cette section nous allons passer en revue quelques unes de ces propriétés.

II.2.1.1. Propriétés électriques

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 microhm.cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. La conductibilité du cuivre est, par définition, égale à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point (environ 106 IACS).

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

La solidité du fil de cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, dans la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques.

A titre d'exemple, 95 % des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre. Si une très haute fiabilité de contact est nécessaire, comme dans un satellite, on envisage alors une dorure, une argenture ou un étamage : le cuivre s'adapte très bien à ces revêtements de surface.

II.2.1.2. Conductibilité thermique

Le cuivre étant le métal usuel conduisant le mieux la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz: chauffe-eau ou chaudières murales, radiateurs de véhicules, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires. Ce dernier exemple représente environ 200 tonnes d'alliages de cuivre pour 1000 mégawatts installés.

II.2.1.3. Aptitude à la constitution d'alliages

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 100% de nickel, 40% de zinc, 25% d'étain et 15% d'aluminium. Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense.

II.2.1.4. Résistance à la corrosion

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieu aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de natures électrochimiques: un échange de charges électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires: réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi les principes d'électro-neutralité et de conservation de la matière sont respectés.

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

Pourbaix [90] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du cuivre, le diagramme potentiel-pH du système cuivre-H₂O à 25°C fait apparaître trois domaines (figure II.1 et figure II.2) :

- un domaine de corrosion: en solution acide, les diagrammes prévoient de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu^{2+} , tandis qu'en solution alcalines, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO_2^- , ou cuprite HCuO_2^{2-} .
- un domaine de passivité: la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.

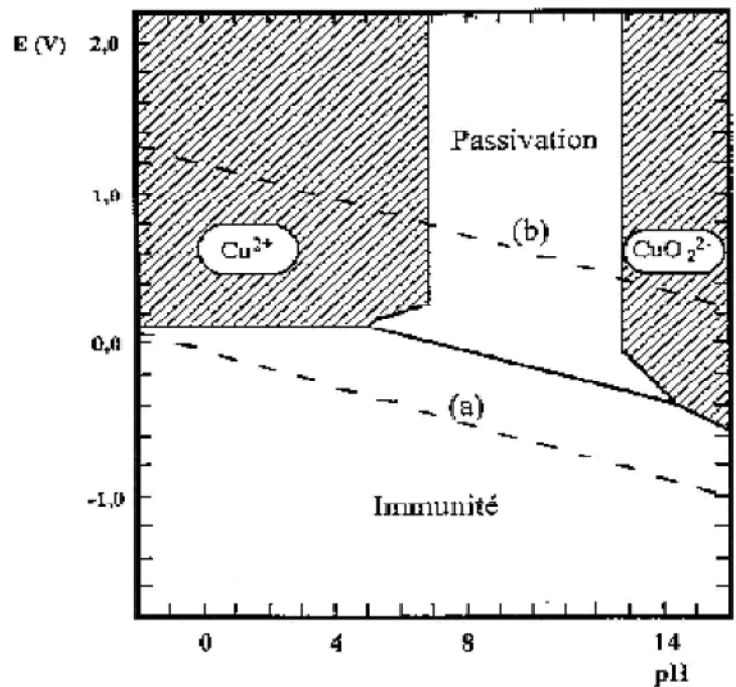


Figure II.1. Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25 °C, tracé en tenant compte des espèces Cu, Cu₂O et CuO.

Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau. Les zones hachurées représentent les domaines de corrosion du cuivre (concentration du cuivre en solution : 10⁻⁶ M).

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

II.2.1.5. Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin

L'existence d'un domaine de stabilité du cuivre commun à celui de l'eau (figure II.2) fait apparaître le caractère noble du métal. En présence d'oxydants, il est attaqué en milieu acide ($\text{pH} < 7$) ou fortement alcalin ($\text{pH} > 13$), par contre il est passivé en solutions sensiblement neutres ($\text{pH} = 7$) ou légèrement alcalines ($\text{pH} < 13$). En présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'oxydes. Cette couche d'oxyde devient poreuse de couleur brune-verte. Une oxydation prolongée rend le cuivre vulnérable à la corrosion[86].

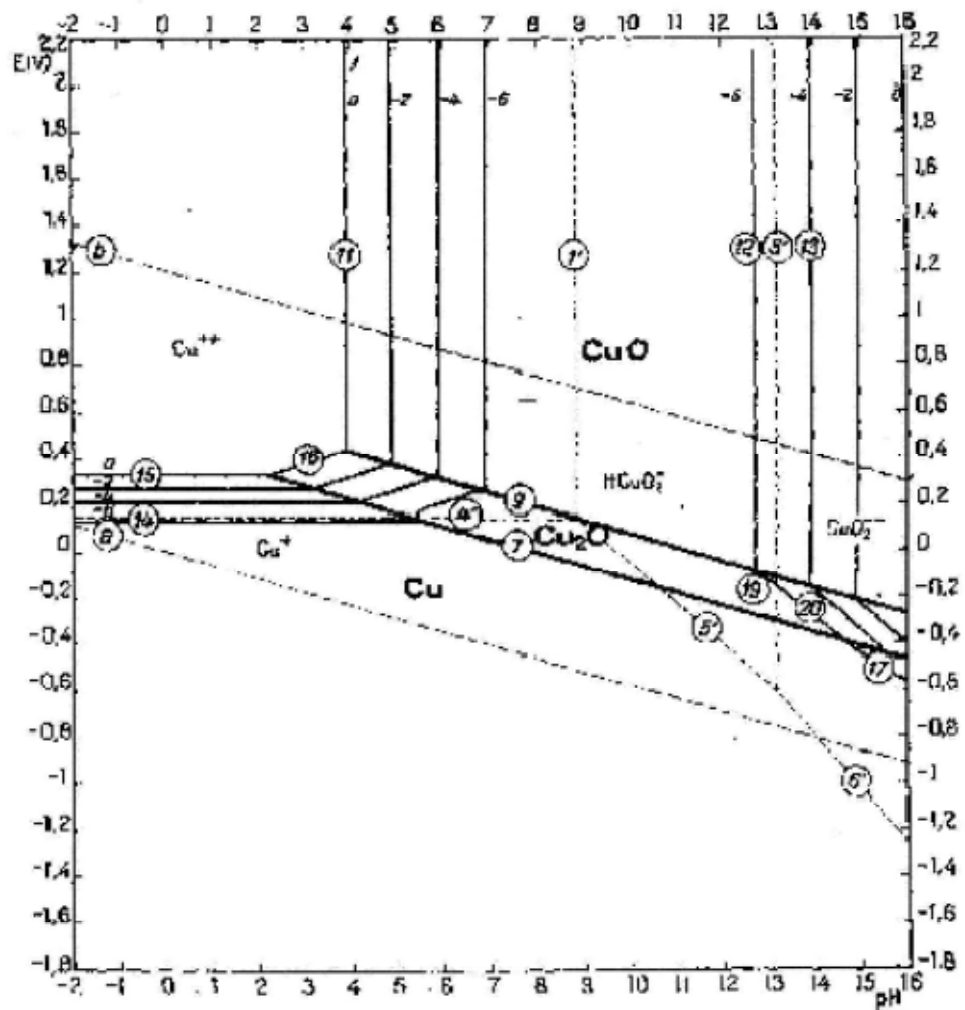


Figure II.2. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau à 25 °C.

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

II.2.2. L'acide nitrique

II.2.2.1. Comportement chimique

L'acide nitrique est un des composés minéraux les plus importants pour l'industrie chimique. Son utilisation principale est la fabrication des « ammonitrates » engrais azotés à base de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Il trouve aussi de nombreuses applications en tant qu'oxydant puissant. Il peut oxyder les métaux nobles tels que le cuivre et l'argent non attaqués par les autres acides. Nous allons illustrer ici quelques unes de ses propriétés.

II.2.2.1.1. Caractère acido-basique

L'acide nitrique [91] est un acide fort, dont le pK_a est de l'ordre de -1,18. Si le pH est supérieur à un, l'acide nitrique est complètement dissocié. En revanche, en milieu concentré, d'une part l'acide nitrique n'est pas totalement dissocié, par exemple, pour une concentration en acide nitrique de 5M, la concentration en acide nitrique non dissocié est égale à 0,85M, et d'autre part la déshydratation de l'acide nitrique conduit à la formation de l'ion nitronium NO_2^+ (pour $\text{HNO}_3 > 10\text{M}$, $\text{NO}_2^+ > 1,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) [92]. De plus, le milieu nitrique concentré est connu pour être peu stable [90], et contient de l'acide nitreux et des oxydes d'azotes (NO_x) en équilibre avec l'acide nitrique non dissocié.

II.2.2.1.2. Caractère redox

En milieu aqueux, les principaux potentiels standard [90] faisant intervenir l'acide nitrique (où le degré d'oxydation de l'azote est +V) sont représentés sur la figure II.3.

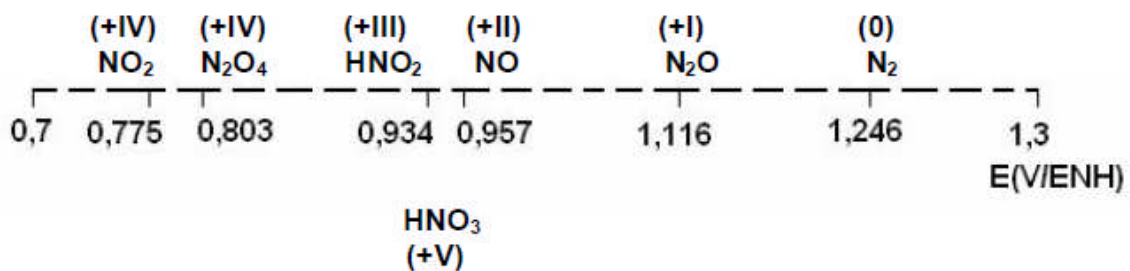


Figure II.3. Principaux potentiels standard (V/ENH) des couples redox faisant intervenir l'acide nitrique [90].

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

Hormis le couple N(V)/N(-III) ($\text{HNO}_3/\text{NH}_4^+ = 0,875 \text{ V/ENH}$), il faut noter que le potentiel du couple redox est d'autant plus élevé que le degré d'oxydation de la forme réduite est petit. Cette évolution thermodynamique permet de prévoir un pouvoir oxydant à l'acide nitrique d'autant plus important que le nombre d'électron échangé est important.

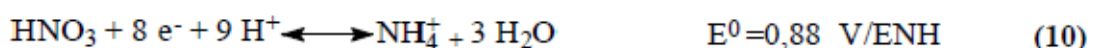
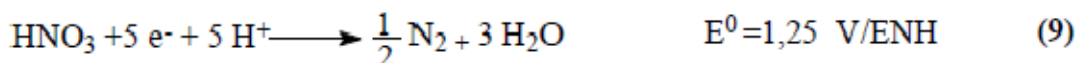
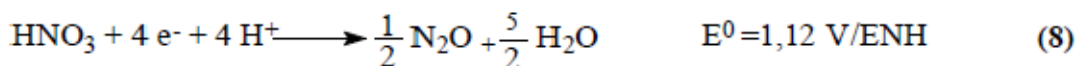
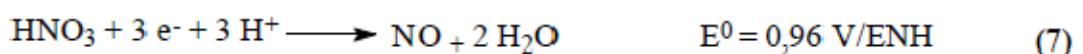
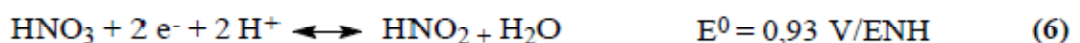
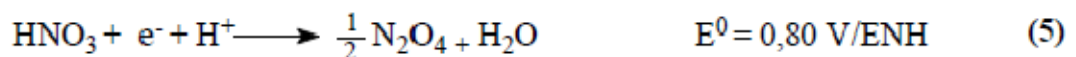
En réalité, deux phénomènes compliquent cette évolution qualitative. D'une part, le transfert électronique mis en jeu n'est pas rapide (réaction liquide/gaz), et l'équilibre redox est "gouverné" par la cinétique et non la thermodynamique. D'autre part, les différentes formes réduites sont susceptibles de réagir entre elles. Par exemple, l'acide nitreux présente un pouvoir oxydant dans le couple HNO_2/NO ($E = 0,996 \text{ V/ENH}$), et réducteur dans le couple NO_2/HNO_2 ($E = 1,093 \text{ V/ENH}$).

Le point important pour la présente étude, est que le pouvoir oxydant du milieu sera essentiellement assuré par l'acide nitreux généré, plutôt que par l'acide nitrique lui même.

II.2.2.2. Comportement électrochimique de l'acide nitrique

II.2.2.2.1. Potentiel redox

L'ensemble de la littérature [93, 94, 90] mentionne l'existence thermodynamique de nombreuses réactions de réduction électrochimique conduisant à la formation de N_2O_4 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 et NH_4^+ suivant des processus faisant intervenir respectivement un, deux, trois, quatre, cinq ou huit électrons {5, 6, 7, 8, 9, 10}, dont les potentiels standard à 25°C sont :



La réduction des protons en hydrogène a lieu suivant la réaction classique {11}:

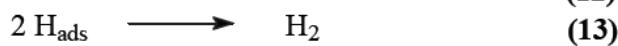


Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

Cependant, l'écriture de ces réactions avec l'acide nitrique non dissocié et pas avec l'ion nitrate est tout à fait symbolique, car les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement établis. De plus, il faut noter que les ions nitrate sont non-électroactifs, et que seule la réduction des protons et/ou de l'acide nitrique non dissocié est susceptible d'être mise en jeu.

II. 2.2.2.2. Mécanismes

Sur une cathode en platine, Ellingham [95] a établi que la réduction des protons, en présence d'acide nitrique, peut se produire suivant les deux mécanismes parallèles {12 et 13} ou {12 et 14}:



La compétition entre ces deux mécanismes aboutit à la formation d'hydrogène et d'acide nitreux dans des proportions variables. Afin de prévoir la distribution de chacune de ces deux espèces, les données thermodynamiques suivantes ont été prises en compte :

1- Le premier mécanisme {12 et 13} bien connu et développé par Bard [96] conduit à la réaction globale {11}. Dans ce cas, et en prenant en compte certaines hypothèses thermodynamiques, le potentiel correspondant à la réduction des protons {11} s'écrit :

$$E_{(\text{H}^+)} = \alpha + 0,058 \log [\text{H}^+] \quad (15)$$

avec $\alpha = 0 \text{ V/ENH}$ dans les conditions standard.

Conformément à cette expression thermodynamique, il apparaît qu'une augmentation de l'acidité déplace le potentiel de réduction des protons vers les potentiels positifs, et plus le potentiel augmente, plus la formation d'hydrogène sera favorisée.

Cependant, d'autres paramètres interviennent comme la densité de courant cathodique ou la nature du matériau d'électrode (mise en jeu d'une espèce adsorbée). Par exemple [95], pour une faible acidité ($[\text{HNO}_3] < 1\text{M}$), de fortes densités de courant privilégient la formation d'hydrogène {13} au détriment de la formation d'acide nitreux {14}.

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

2- Le second mécanisme {12 et 14} initialement proposé par Ellingham [95], c'est-à-dire la réduction de l'acide nitrique par l'hydrogène adsorbé, conduit à la formation d'acide nitreux suivant la réaction globale {6}.

Les autres réactions de réduction de l'acide nitrique et l'évolution des produits de réduction (à l'électrode ou en solution) ont fait l'objet de nombreuses études regroupées pour l'essentiel par Ph. Viers [97].

II.2.3. Produits de réduction de l'acide nitrique

II.2.3.1. Comportement redox de l'acide nitreux

La formation d'acide nitreux est possible, soit directement par réduction de l'acide nitrique, soit à partir d'oxyde d'azote. Cette partie décrit le comportement chimique et électrochimique de l'acide nitreux et des oxydes d'azotes.

II. 2.3.1.1. Processus chimiques

L'acide nitreux ($pK_a = 3,3$) peut être formé chimiquement à partir des oxydes d'azote (formés par réduction de l'acide nitrique) suivant les processus communément admis :

1- Par dismutation du dioxyde d'azote {A} en milieu acide dilué car le potentiel du couple NO_2/HNO_2 est supérieur à celui du couple NO_3^-/NO_2 ($E^\circ NO_2 / HNO_2 > E^\circ NO_3^- + 300 \text{ mV}$). Cet équilibre pourra se produire en présence de quantités notables d'acide nitreux et pour une pression partielle très faible de NO_2 au-dessus de la solution [98].



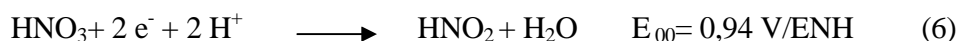
2- En présence de NO , il est possible de produire HNO_2 par réduction de HNO_3 et NO_2 selon les équilibres ({B} et {C}). Toutefois, il faut noter que ce dernier équilibre n'est possible que si la phase gazeuse est concentrée en NO_x [99].



Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

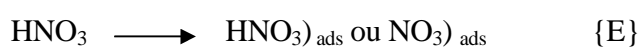
II.2.3.1.2. Processus électrochimiques

L'acide nitreux peut provenir de la réduction électrochimique de l'acide nitrique selon la réaction globale {6}.



Plusieurs mécanismes ont été proposés en plus de celui de Ellingham {12 et 14} et parmi ceux-ci :

- Horanyi [89] propose un processus {D} sur électrode de platine, mettant en jeu deux espèces adsorbées : HNO_3 , suivant la réaction {E} et l'hydrogène suivant la réaction {12}.



- VETTER et SCHMID [100] quant à eux, proposent deux mécanismes de réduction de l'acide nitrique en acide nitreux. Pour le premier mécanisme, le transfert de charge met en jeu le dimère N_2O_4 , alors que pour le deuxième, le transfert de charge met en jeu la formation de NO^+ .

Ces mécanismes nécessitent d'une part, la présence d'acide nitreux dans la solution car il auto-catalyse la réaction, et d'autre part, une concentration d'acide nitrique supérieure à 3 M afin que ce dernier ne soit pas totalement dissocié.

II.3. Étude du comportement électrique du cuivre :

II.3.1. Introduction

L'effet Hall est appelé d'après E. H. Hall qui a découvert en 1879 que, lorsqu'on fait passer un courant dans un conducteur et on applique un champ magnétique perpendiculairement à celui-ci, une tension transverse, perpendiculaire au champ magnétique et à la vitesse de dérive des porteurs de charge, peut être mesurée.

La mesure Hall est utilisée ces jours pour déterminer les propriétés de transport de conducteurs, i.e. l'allure des porteurs de charge et leur mobilité. Dans l'industrie des interrupteurs par effet Hall sont utilisés pour réaliser, ensemble avec des aimants permanents, des interrupteurs "sans contact" et des capteurs Hall pour mesurer l'intensité de champs magnétiques.

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

II.3.2. Mesure des propriétés électriques

II.3.2.1. Effet Hall

La technique de mesure par effet Hall [101] permet de déterminer deux grandeurs fondamentales : la concentration des porteurs libres et leur mobilité. Elle permet aussi de connaître le type des porteurs (trous ou électrons).

Soit un métal ou un semi-conducteur de largeur W et d'épaisseur d parcouru par un courant I (Figure II.3). Si on applique un champ magnétique B perpendiculaire au plan de l'échantillon, les porteurs de charges négatives, animés d'une vitesse V sont soumis à une force de Lorentz $\vec{F} = -q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$. Ils sont de ce fait déviés vers l'une des faces de l'échantillon; par conséquent, il apparaît un champ électrique normal au champ E_x de drainage responsable du courant I .

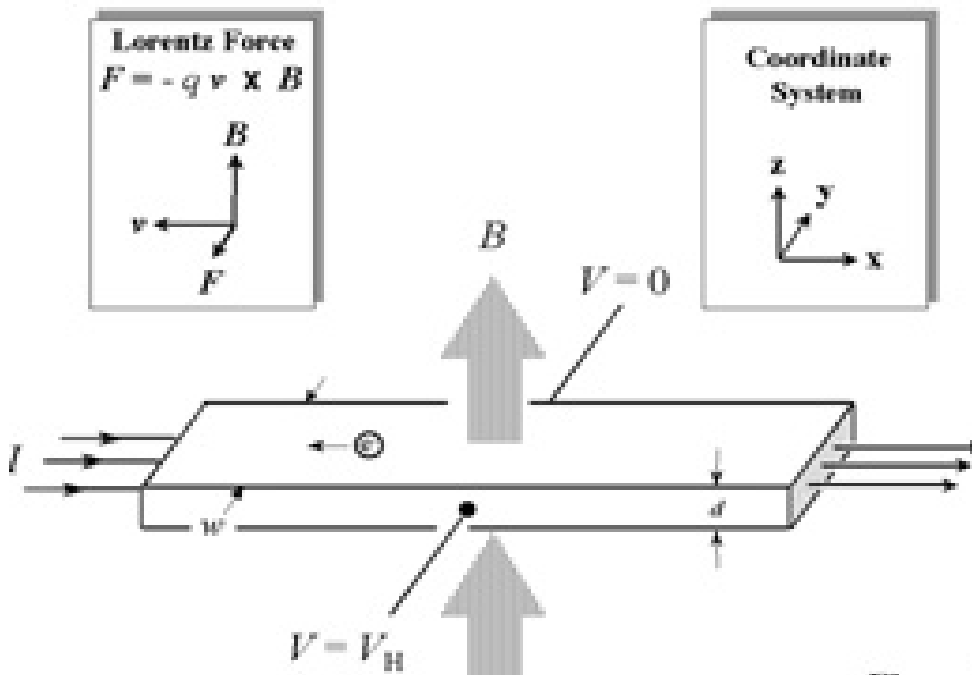


Figure II.3 : Schéma illustrant le principe de mesure de l'effet Hall.

Le champ E_y croît avec l'accumulation des électrons. La force électrostatique agissant sur les électrons à cause de ce champ électrique E_y , tend à s'opposer au déplacement latéral des porteurs de charges négatives. Au bout d'un certain temps, il y aura suffisamment de charges sur les deux

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

faces latérales (parallèles au champ B), pour que la force électrostatique compense exactement la force magnétique :

$$\vec{F}_e = -\vec{F} \quad (\text{II.16})$$

$$\Rightarrow q\vec{E}_y = -q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{II.17})$$

$$\Rightarrow E_y = v.B \quad (\text{II.18})$$

A ce moment là, les porteurs cessent d'être déviés et retrouvent leur trajectoire rectiligne initiale, par suite ils n'alimentent plus en charges électriques les deux faces latérales de l'échantillon. On dit qu'un régime permanent est atteint.

Ce régime est caractérisé par la présence dans le cristal d'un champ électrique perpendiculaire à I et à B, c'est le champ de Hall :

$$E_y = E_H = v.B \quad (\text{II.19})$$

La vitesse des électrons :

$$v = -\mu_n E_x = -\mu_n \frac{V}{L} = -\mu_n \cdot \frac{\rho}{w.d} I \quad (\text{II.20})$$

Et comme, la mobilité des électrons est :

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho qn} \quad (\text{II.21})$$

Donc,

$$v = -\frac{1}{\rho qn} \cdot \frac{\rho}{w.d} I = -\frac{I}{q.n.w.d} \quad (\text{II.22})$$

Par ailleurs, le champ de Hall :

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

$$E_y = E_H = \frac{V_H}{w} \quad (\text{II.23})$$

Donc, la tension de Hall est :

$$V_H = wE_H = w.v.B \quad (\text{II.24})$$

En remplaçant v par son expression dans celle de V_H , on obtient la tension de Hall :

$$V_H = -\frac{1}{qn} \cdot \frac{I}{d} B \quad (\text{II.25})$$

Où,

$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad \text{est la constante de Hall pour les électrons.}$$

La présence de la concentration des porteurs libres (n) dans le dénominateur de V_H permet de comprendre le manque d'importance de l'effet Hall dans les métaux où la concentration des porteurs est très élevée ($n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). En revanche, l'effet Hall est important quand la concentration des porteurs y est plus faible (10^{16} cm^{-3}).

Si le courant longitudinal I est dû à des trous, au lieu des électrons, il suffit de remplacer dans l'expression de V_H :

$$\left\{ \begin{array}{l} -q \text{ par } q \\ \text{et } n \text{ par } p \end{array} \right.$$

Soit :

$$V_H = \frac{1}{qp} \frac{I}{d} .B \quad (\text{II.26})$$

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

Où,
$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (\text{II.27})$$

est la constante de Hall pour les trous.

Le signe de la tension Hall permet de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport. Si V_H est négative, le courant est transporté par des électrons, par contre, si elle est positive, le courant est transporté par des trous.

En mesurant la tension de Hall, nous pouvons déterminer la concentration n des porteurs libres (électrons) et leur mobilité d'après les équations :

$$n = - \frac{1}{q \cdot V_H} \frac{I}{d} \cdot B \quad (\text{II.28})$$

Et

$$\mu_n = \frac{1}{\rho qn} \quad (\text{II.29})$$

Si on tient compte de la dispersion des porteurs suite aux collisions avec les impuretés et les atomes du réseau, les porteurs présenteraient une distribution de vitesse, et non pas une vitesse unique. Les coefficients de Hall devront donc être corrigés en considérant la dispersion. Dans ce cas, les constantes de Hall doivent être multipliées par un terme correctif r compris entre 1,18 et 1,93.

Si le courant est transporté simultanément par des électrons et des trous, l'expression de la constante de Hall s'écrit :

$$R_H = - \frac{rn \mu_n^2 - p \mu_p^2}{q (n \mu_n + p \mu_p)^2} \quad (\text{II.30})$$

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

II.3.2.2. Méthode de Van Der Pauw

Van der Pauw a proposé une méthode expérimentale pour déterminer la résistivité et l'effet Hall dans un échantillon de forme quelconque. Sur cet échantillon, on applique quatre contacts A, B, C, et D et on définit les résistances suivantes (Figure II.4) :

$$R_{ABCD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (II.31)$$

On fait circuler le courant entre A et B et on mesure la tension entre C et D. On mesure de même R_{BCDA} et on déduit la résistivité de l'échantillon :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (II.32)$$

La fonction f est tracée en fonction du rapport (R_{ABCD}/R_{BCDA}).

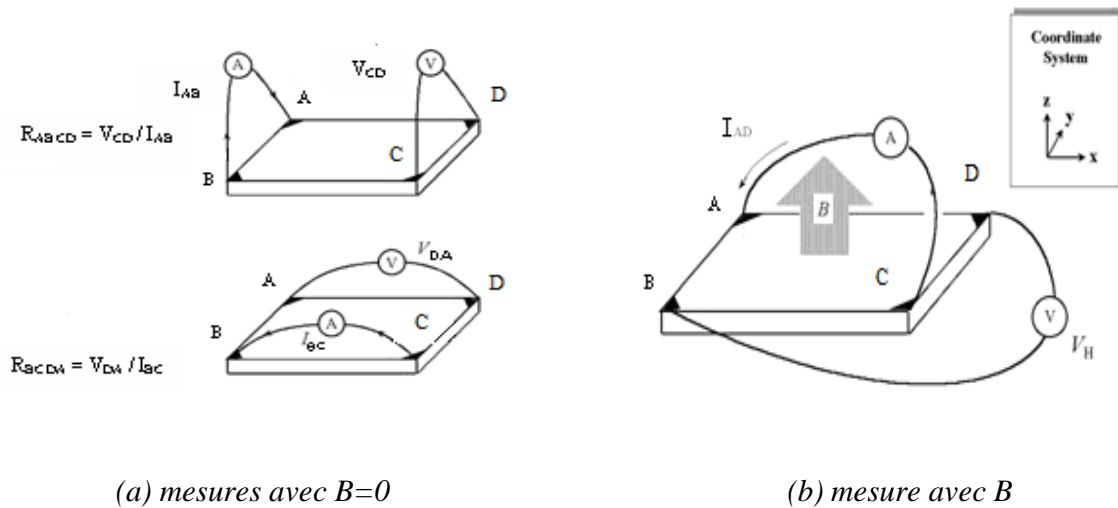


Figure II.4 : Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.

Pour déterminer la constante de Hall on fait passer le courant entre A et C et on mesure la tension entre B et D une fois le champ magnétique est appliqué.

$$R_H = V_{BD} \cdot d / B \cdot I_{AC} \quad (II.33)$$

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

Afin d'avoir $f=1$ on a intérêt à prendre autant que possible un échantillon comportant quatre parties symétriques (tel un trèfle proposé par Van der Pauw).

Pour les couches minces, on utilise quatre contacts sur chaque angle de l'échantillon (Figure II.5).

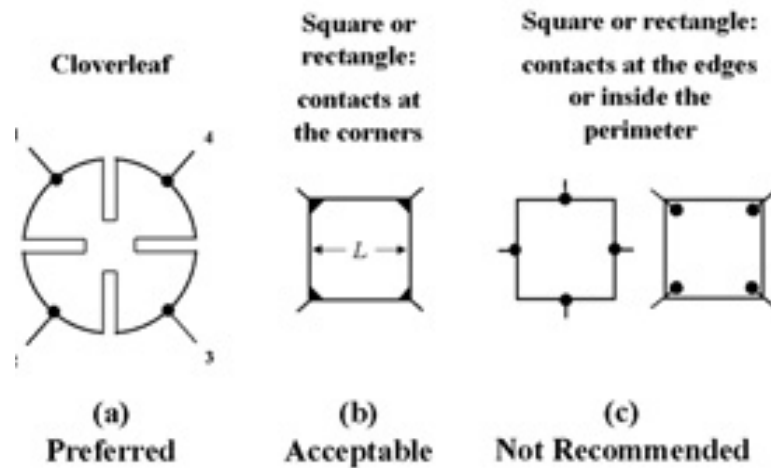


Figure II.5 : Différentes configurations utilisées dans les mesures par effet Hall [102].

On effectue des mesures successives en prenant différentes paires de contacts sur l'échantillon (figure IV.8), en inversant à chaque fois le sens du courant et du champ magnétique, ce qui fait 16 mesures. Les mesures (a) se font sans champ magnétique, ils permettent de déduire la résistivité, en calculant la moyenne. Les mesures (b) se font avec champ magnétique, ils permettent de mesurer la tension de Hall, et par suite la concentration et la mobilité suivant les relations ci-dessus.

II.3.2.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince (déposée sur un substrat isolant ou isolée par une jonction). C'est une technique qui s'applique très bien pour des couches implantées en surface d'un substrat. Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semi-conducteurs.

Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre pointes, on applique quatre pointes métalliques (généralement en alliage de tungstène), alignées sur la

Chapitre II-Comportement électrochimique et électrique du Cuivre

surface du spécimen (figure IV.11). Les deux pointes externes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant i . Quant aux pointes (2 et 3), elles sont utilisées pour la prise de la différence de potentiel.

Notons que l'écart "S", entre les différentes pointes, est en général fixé à 1mm

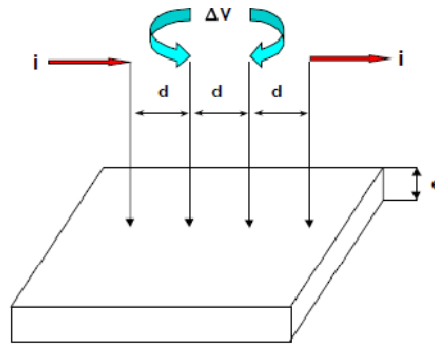


Figure II.6 : Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des 4 pointes.

En considérant un échantillon d'épaisseur $e \ll d$ (distance entre les pointes), la résistivité est donnée par la relation suivante :

$$\rho = 4,52e \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{II.34})$$

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différentes techniques pouvant être utilisées pour les caractérisations du Cuivre. Parmi ces techniques, on peut en déduire que la caractérisation chimique nécessite les mesures électrochimiques ; par contre, la caractérisation des aspects électriques nécessitent l'utilisation des mesures par effet Hall, de Van Der Pauw et des quatre pointes. En effet, la technique de mesure par effet Hall est très utilisée pour la caractérisation des propriétés électriques des matériaux. Elle nous permet, d'une part, de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport, et d'autre part, de déterminer la concentration des porteurs libres et leur mobilité.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs.

III.1.MATERIAUX

Le matériau testé dans cette étude est le cuivre à 99.9 % de pureté. Il a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'un des deux propriétés dominantes: sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part.

III.2. CELLULE, MONTAGE ET ELECTROLYTE

III.2.1.Cellule électrochimique à trois électrodes

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes:

- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS),
- Une contre-électrode constituée d'un barreau de graphite,
- Une électrode de travail, constituée par le matériau d'étude (Cu), L'électrode de travail a une surface utile de $1,39 \text{ cm}^2$.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et la réalisation des mesures d'impédances électrochimiques est un Voltalab 40, muni de l'ensemble **Potentiostat/Galvanostat Radiometer (PGZ 301)** piloté par un ordinateur, qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel «**VoltaMaster 4**» (figure III.1).

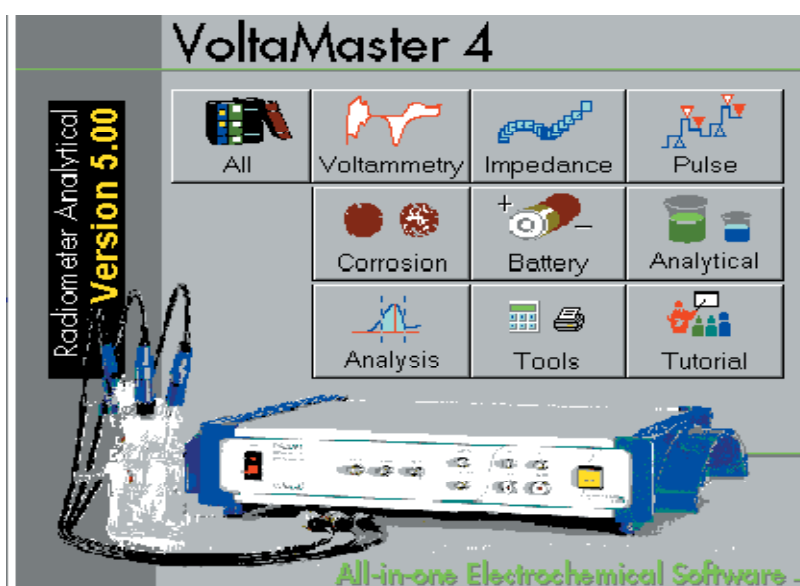


Figure III.1: Image de la cellule électrochimique à double-enveloppe (b), équipée d'un thermostaté

III.2.2. Préparation de l'échantillon

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, le matériau d'étude (électrode de travail) subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fines (600 jusqu'à 4000), suivi d'un nettoyage et dégraissages à l'acétone, puis rincée à l'eau de robinet puis à l'eau distillée, puis d'un séchage sous un flux d'air. Aucune activation électrochimique particulière de la surface des électrodes n'a été réalisée : une bonne reproductibilité des expériences avec le traitement mécanique a, en effet, été observée.

Pour les essais électrochimiques, l'échantillon est cylindrique enrobé dans une résine afin d'avoir une surface d'attaque uniforme et présente une surface de travail $A = 1.39 \text{ cm}^2$.

Pour les essais gravimétriques, l'échantillon est cylindrique, de surface $A' = 6,6 \text{ cm}^2$, et sa masse est mesurée avec une balance électronique avant et après immersion.

III.2.3. Milieu d'étude et inhibiteur

III.2.3.1. Milieu d'étude (électrolyte)

La solution d'étude, est une solution d'acide nitrique (HNO_3) 1M, obtenue par dilution d' HNO_3 concentré à 68% avec de l'eau distillée. Il est utilisé principalement comme réactif de laboratoire, dans l'industrie des engrais et des explosifs, Son utilisation en synthèse organique comme agent de nitration notamment, en industries métallurgique, textile et pharmaceutique est également rapportée, mais il constitue un milieu agressif pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques sont les plus fréquemment employés.

III.2.3.2. Inhibiteur de corrosion

L'inhibiteur organique testé est un produit commercial,

- **Nom** : Cystéine
 - **Abréviation** : Cys
 - **Structure moléculaire** : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$
 - **Masse molaire** : $121,158 \pm 0,009 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; C : 29,74 %, H : 5,82 %, N : 11,56 %, O : 26,41 %, S : 26,47 %,
 - **pKa** : 1,91 ; 8,14 ; 10,28
 - **Propriétés physiques** :
- T° fusion** : 240 °C
- Solubilité** : 280 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau (25 °C)

● Propriétés biochimiques :

Codons : UGU, UGC

pH isoélectrique: 5,07

Acide aminé essentiel Non Occurrence dans les protéines humaines 1,9 %

Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentration comprise entre 10^{-1} M et 10^{-4} M, pour les essais électrochimiques et de 10^{-4} M pour les essais gravimétriques.

III.3.METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA CORROSION

III.3.1.Généralités

Les mesures de l'inhibition de la corrosion peuvent se faire directement par des mesures de perte de masse d'un échantillon métallique, par des dosages de métal passé en solution ou indirectement par des techniques électrochimiques [103, 104].

Les techniques de mesure de perte de masse sont très proches de la réalité mais elles moyennent le taux de corrosion sur toute la surface exposée au milieu corrosif. Ces mesures sont adaptées pour des mécanismes de corrosion généralisée mais pas localisée. De plus, elles ne permettent pas d'accéder à une vitesse de corrosion instantanée.

Les techniques électrochimiques déterminent les vitesses de corrosion par la mesure du courant de corrosion à l'aide de la loi de Faraday [105, 106, 107]

$$I_{corr} = n.FSV_{cor} \quad (III.1)$$

Où :

- n est le nombre d'électrons mis en jeu,
- F constante Faraday (96 500 C/mol),
- S la surface de l'électrode métallique (m^2),
- I_{corr} le courant de corrosion (A),
- V_{corr} la vitesse de corrosion ($mol.s^{-1}.m^{-2}$).

Elles ne nécessitent pas de longue durée d'essai. Elles donnent des informations sur les dépôts de corrosion formés. Nous avons choisi d'utiliser ces techniques électrochimiques pour déterminer les efficacités inhibitrices de la cystéine vis-à-vis de la corrosion.

III.3.2.La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors

de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (P) subie par un échantillon métallique de surface S, lorsque celui-ci est immergé pendant le temps t dans une solution agressive. La vitesse de corrosion est exprimée en gramme par centimètre carré et par heure ($\text{g.cm}^2.\text{h}^{-1}$).

En effet, la vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par l'expression suivante:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{tS} (\text{g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}) \quad (\text{III.2})$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et, S la surface de l'échantillon en cm^2 .

Il faut bien noter que la vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface.

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de corrosion du système électrochimique avec et sans ajout de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition E (%) est calculé par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

V_0 est la vitesse de réaction sans inhibiteur, et V est la vitesse de réaction avec inhibiteur.

III.3.3. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivie dans le temps du potentiel du circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitative (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.3.3.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouve dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte les couples redox dans la solution [108]. Les mesures électrochimiques permettent de déterminer les réactions limitantes des phénomènes de corrosion : diffusion, transfert de charge, formation d'un film protecteur...

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la corrosivité d'un milieu et le pouvoir inhibiteur d'additifs :

III.3.3.1.1. La chrono-potentiométrie

La chrono-potentiométrie consiste à suivre l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps. Elle présente l'avantage d'éviter toute perturbation du système. De réalisation expérimentale facile, elle permet dans certains cas d'apprendre des informations préliminaires utiles: formation d'un film protecteur ou activation de la surface.

III.3.3.1.2. Courbe de polarisation au voisinage de E_{corr}

La courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion peut être assimilée à un tronçon linéaire. L'exploitation de cette courbe permet de calculer la résistance de polarisation R_p qui correspond à la pente de la droite $I = f(E)$ (figure III.2).

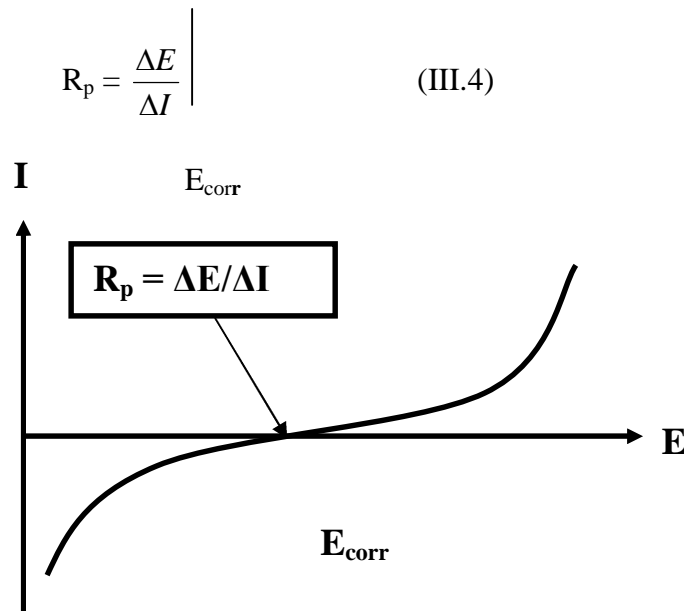


Figure III.2: Courbe intensité-potential

L'intervalle de validité de cette méthode est de $\pm 10 \text{ mV}/E_{corr}$.

Dans ces conditions, le paramètre R_p reflète un comportement proche des conditions naturelles d'abondants. Lorsque R_p est élevée, le métal est moins tendance à se corroder.

Cependant, la détermination de I_{corr} à partir de R_p nécessite la connaissance des pentes b_a et b_c qui sont obtenus à partir des droites de Tafel ce qui nous éloigne des conditions naturelles d'abondant.

Malgré cet inconvénient la mise à profit de cette technique est souvent utilisé par la détermination de I_{corr} partir de la relation de *Stern e Geary* [109] :

$$I_{corr} = \frac{1}{2,3R_p} \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \quad (III.5)$$

où b_a et b_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion $\eta\%$ est déduite de la connaissance des résistances de polarisation :

$$\eta\% = \frac{\frac{1}{R_p(\text{blanc})} - \frac{1}{R_p(\text{inhibé})}}{\frac{1}{R_p(\text{blanc})}} \quad (III.6)$$

III.3.3.1.3. Loi de Tafel

Le courant global traversant le circuit est constitué d'un terme anodique, et d'un terme cathodique, lié aux réactions à l'anode et à la cathode :

$$I = I_a + I_c \quad (III.7)$$

Avec:

- I_a le courant anodique ($I_a > 0$),
- I_c le courant cathodique ($I_c < 0$),
- I le courant global.

L'équation de *Butler-Volmer* donne la relation entre le potentiel et la densité de courant :

$$I = I_{corr} \cdot 10^{\frac{\eta}{b_a}} - I_{corr} \cdot 10^{\frac{\eta}{b_c}} \quad (III.8)$$

Où :

- η est la surtension : $\eta = E - E_{corr}$ (V),
- b_a : la pente de Tafel anodique (V/décade),
- b_c : la pente de Tafel cathodique (V/décade),
- I_{corr} : le courant de corrosion (A),

● I: le courant global (A).

Pour des potentiels éloignés de E_{corr} , le courant de corrosion est confondu soit avec le courant anodique pour $E \gg E_{corr}$, soit avec le courant cathodique pour $E \ll E_{corr}$.

$$et \begin{cases} E \gg E_{corr} : E = \eta + E_{corr} = E_{corr} - b_a \log I_{corr} + b_a \log |I| \\ E \ll E_{corr} : E = \eta + E_{corr} = E_{corr} - b_c \log I_{corr} + b_c \log |I| \end{cases} \quad (III.9)$$

$$La \text{ loi de Tafel est alors obtenue : } \eta = a + b \log |I| \quad (III.10)$$

$$et \begin{cases} \text{pour la partie anodique : } b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_a F} > 0 \\ \text{pour la partie cathodique : } b_c = \frac{2,3RT}{\alpha_c n_c F} < 0 \end{cases} \quad (III.11)$$

Où :

● α_a et α_c sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.

● n_a , n_c sont les nombres d'électrons échangés dans les réactions partielles anodique et cathodique respectivement

Ainsi, lorsque $E \gg E_{corr}$ ou lorsque $E \ll E_{corr}$, la courbe $\log |I|=f(E)$ est linéaire, comme cela est représenté en figure III.3 :

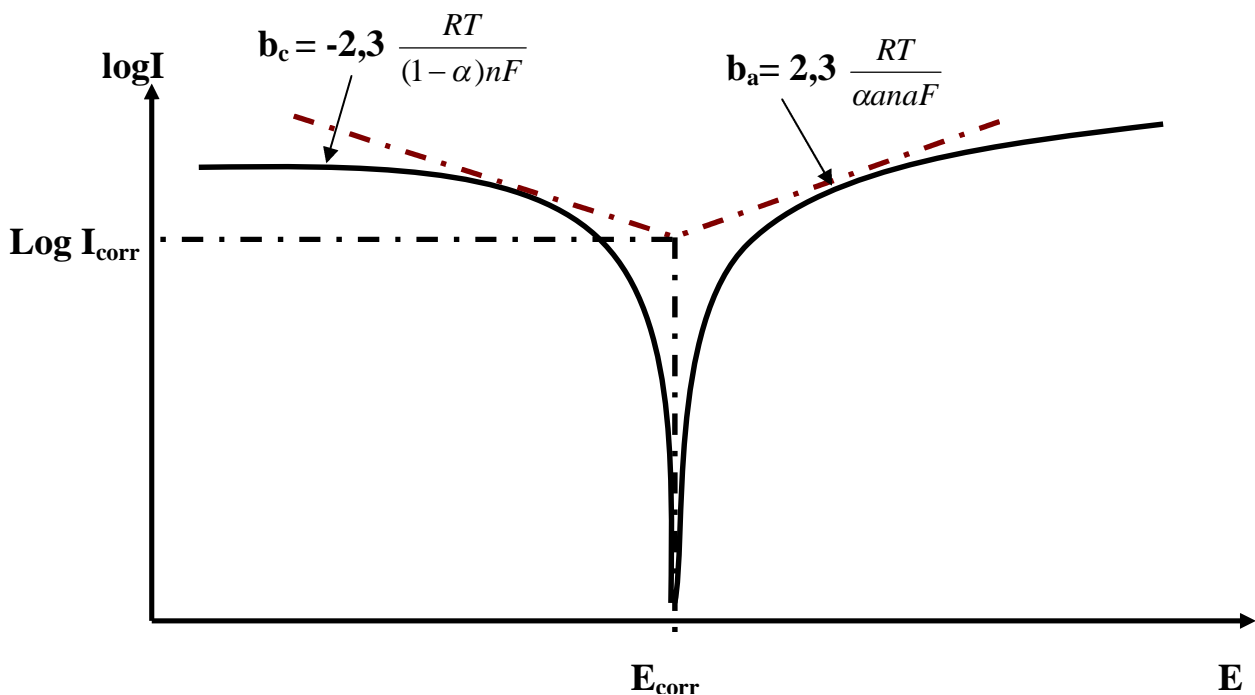


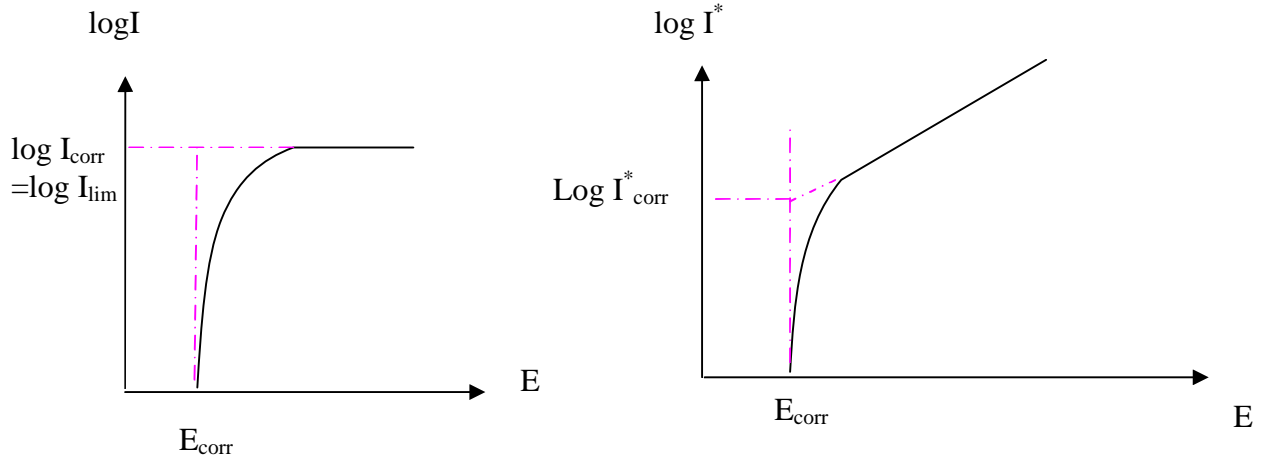
Figure III.3: Détermination de I_{corr} à partir de la loi de Tafel

La détermination du courant de corrosion se fait à l'aide de la partie linéaire des courbes.

● **Cas 1 :** Dans le cas d'une cinétique d'activation pure (figure.III.3): c'est-à-dire que les réactions sont limitées par le transfert de charge, les prolongements des droites anodiques et cathodiques se coupent en un point de coordonnées $\{E_{\text{corr}}, \log I_{\text{corr}}\}$.

● **Cas 2 :** contrôle cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : cas d'une électrode uniformément accessible :

a) **Processus purement diffusif**_: si la cinétique de la réaction cathodique est limitée par le transfert de matière (figure III.4.a), la loi de Tafel ne s'applique plus et le courant de corrosion est égal au courant limite de diffusion.



(a) cinétique limitée par le transfert de matière.

(b) cinétique mixte d'activation-diffusion.

Figure III.4: détermination de I_{corr} dans des cas où la cinétique est contrôlée partiellement ou totalement par le transfert de matière

b) Cinétique mixte activation/diffusion : si la cinétique de la réaction cathodique est limitée par les transferts de charge et de la matière (cas mixte, figure III.4. b), la détermination de I_{corr} se fait à l'aide d'une correction de diffusion. Le courant d'activation I^* est alors définie

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\text{lim}}} + \frac{1}{I^*} \quad (III.12)$$

par: Le tracé de $\log |I^*|$ en fonction de E ramène alors au premier cas (activation pure). Le courant de corrosion ainsi calculé, I^*_{corr} , correspond à l'activation et le courant de corrosion réel est calculé d'après l'équation:

$$\frac{1}{I_{\text{corr}}} = \frac{1}{I_{\text{lim}}} + \frac{1}{I^*_{\text{corr}}} \quad (III.13)$$

La vitesse de corrosion est ensuite calculée par la relation :

$$I_{corr} = n.FSV_{corr} \quad (III.14)$$

● Cas 3: Transport de matière : cas d'une surface non uniformément accessible

a) Présence d'une couche poreuse :

Dans le cas général d'une cinétique mixte en présence d'une couche poreuse, un courant de diffusion de l'espèce considérée à travers la couche se superpose aux courants de transfert et de diffusion. On obtient alors la relation (III.15) :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_T} + \frac{1}{I_c} + \frac{1}{I_{im}} \quad (III. 15)$$

I_c : courant limite mesuré sur le plateau de diffusion en présence de la couche.

b) Blocage partiel par un inhibiteur adsorbé ou des produits de corrosion

Lorsque la surface est partiellement bloquée, deux cas sont à considérer suivant que la couche de diffusion est inférieure au rayon des sites bloquants (sites indépendants) ou supérieure au rayon des sites bloquants (sites dépendants).

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

III.3.3.2. Techniques transitoires

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

III.3.3.2.1. La méthode par modulation: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.3.3.2.1.1. Généralités [110]

La technique des impédances chimiques est un outil puissant pour les études à caractère fondamental, impliquant des phénomènes de recouvrement [111], de diffusion [112, 113] et de confinement [114, 115]. La technique d'impédance s'avère prometteuse pour les études de corrosion dans les milieux de résistivité élevées et les armatures de béton [116].

Actuellement, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion est fréquemment évaluée au moyen de la technique d'impédance [117, 118].

Pour la corrosion du cuivre, les diagrammes d'impédances ont été employés pour examiner les propriétés du film d'oxyde de cuivre. *Feng* et autres ont étudiés l'influence de pH, le temps d'immersion et la vitesse de rotation de l'électrode sur la corrosion et la croissance de film d'oxyde de cuivre par l'utilisation de SIE [119]. *PAlit* et *Pehkonen* ont plus loin entrepris une étude sur la stabilité du film d'oxyde de cuivre artificiel dans diverses eaux pour des systèmes de distribution. Un Cu (II)-inhibiteur a été trouvé sur la surface de cuivre [120] quand *Cicileo* et autres [121] ont étudié l'effet des inhibiteurs sur la corrosion du cuivre dans une solution aqueuse de NaCl. Des données d'SIE ont été adaptées à un modèle et employées pour calculer les paramètres décrivant les propriétés de la structure de film.

III.3.3.2.1.2. Principe de la technique de l'impédance

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. Les résultats des mesures d'impédance effectués dans un large domaine de fréquence permettent de séparer des processus réactionnels consécutifs ou simultanés caractérisés par des temps de relaxation différents. L'impédance électrochimique globale peut comporter plusieurs composantes traduisant l'influence des différents processus (transfert de charges, diffusion, adsorption) [122].

Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaît la contribution des tapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} + \Delta E \quad (\text{III.15})$$

Avec:

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(\mathbf{j} \omega t) \quad (\text{III.16})$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdale ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que

$$\mathbf{I}(t) = \mathbf{I} + \Delta I \exp(j(\omega t - \phi)) \quad (\text{III.17})$$

Pour obtenir un diagramme d'impédance, il est nécessaire d'opérer un balayage en fréquences. D'une façon générale, une fonction de transfert $Z(\omega)$ traduit la relation entre la contrainte imposée au système et la réponse correspondante:

$$\mathbf{Z}(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (\text{III.18})$$

Où $|Z|$ est le module de l'impédance et ϕ le déphasage entre le courant et la tension.

Dans le cas du mode potentiostatique, la contrainte est $\Delta E(t)$ et la réponse $\Delta I(t)$; inversement dans le cas du mode galvanostatique, la contrainte est $\Delta I(t)$ et la réponse $\Delta E(t)$. La fonction de transfert sera l'admittance \mathbf{Y} , inverse de l'impédance \mathbf{Z} .

L'impédance du système peut être représentée par un vecteur de module $|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ et d'argument ϕ .

III.3.3.2.1.3. Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance :

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaire, la fonction de transfert est indépendante de l'amplitude du signal d'excitation.

La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constance du courant et du potentiel.

III.3.3.2.1.4. Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance :

La procédure générale de l'exploitation des diagrammes expérimentaux peut être résumé de la façon suivante : les paramètres cinétiques qui interviennent dans le mécanisme postulé pour le système considéré sont introduits directement dans l'expression théorique de l'impédance, puis la valeur des paramètres est ajustée par comparaison des courbes simulées et expérimentales.

Cette méthode s'avère souvent longue et pénible, notamment lorsque le nombre de paramètres à faire varier est élevé. L'emploi de calculateurs puissants et de programmes adaptés facilite la procédure d'ajustement.

Une amélioration possible de cette démarche consiste à décomposer l'expression mathématique de l'impédance électrochimique en éléments de circuits électrique : selfs, capacités, résistance et éventuellement impédance de diffusion. L'impédance électrochimique devient alors équivalente à l'impédance d'un circuit électrique dont les composants sont fonction des différentes constantes cinétiques.

La variation de ces paramètres électrique entraîne une évolution de la forme du diagramme d'impédance facile à prévoir et limitée à un petit domaine de fréquence. À condition toutefois d'utiliser ces circuits électriques adaptés.

Il existe une seconde démarche qui consiste à imaginer, à partir de l'allure de diagrammes expérimentaux, un schéma électrique équivalent, qui par simulation permet d'obtenir des grandeurs électriques caractéristiques. Cette manière de procéder est dangereuse car on ne peut, a priori, attribuer aucun sens physique à une grandeur électrique ainsi déterminée. A une même impédance, il est d'ailleurs possible de faire correspondre plusieurs circuits électriques équivalents [123].

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (Figure III.5).

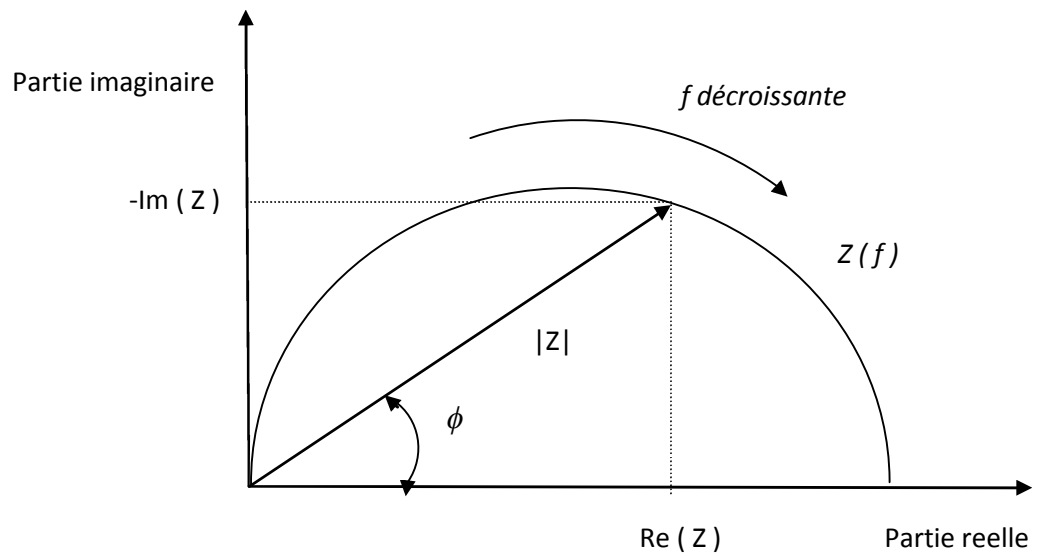


Figure III.5: Diagramme de Nyquist

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être

abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation).
- la capacité d'impédance.
- l'inductance d'impédance

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CE E doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système .
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Une autre manière de présenter ces mesures est la représentation de Bode: c'est le tracé de l'évolution du déphasage ϕ et du module de l'impédance $|Z|$ en fonction de $\log(f)$.

A l'interface électrode-électrolyte les phénomènes que l'on peut observer sont de deux natures [124]:

- Le courant faradique (I_f) correspond aux réactions électrochimiques,
 - Le courant capacitif (I_c) correspond à la variation de la charge interfaciale
- Le courant global dans une cellule électrochimique passe par deux circuits parallèles; l'un résistif, l'autre capacitif. Le courant total est donc la somme des courants faradique et capacitif:

$$I_{\text{total}} = I_F + I_C = I_F + C_d \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (\text{III.19})$$

Au courant capacitif correspond une impédance $Z_c = \frac{1}{\omega C_d}$, alors que le processus électrochimique est associé à une impédance faradique Z_F qui est généralement représentée par la somme d'une résistance pure de transfert de charge R_t et d'une impédance diffusionnelle Z_d , dont un cas particulier est l'impédance de diffusion de Warburg Z_W (diffusion semi-infinie dans un solide sous certaines conditions) [125].

Par conséquent, l'impédance du système à l'interface électrode-électrolyte peut être représenté par:

$$Z_{\text{interface}} = \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{R_t + Z_d} + j\omega C_d}_{Z_F}} \quad \text{(III.20)}$$

De plus, si on considère l'ensemble d'une cellule électrochimique, il faut ajouter à l'impédance à l'interface, la résistance de l'électrolyte (R_e) en série. L'impédance électrochimique totale de la cellule est donc:

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_d} + j\omega C_d} \quad \text{(III.21)}$$

Le schéma électrique équivalent de la cellule électrochimique est représenté sur la figure III.6:

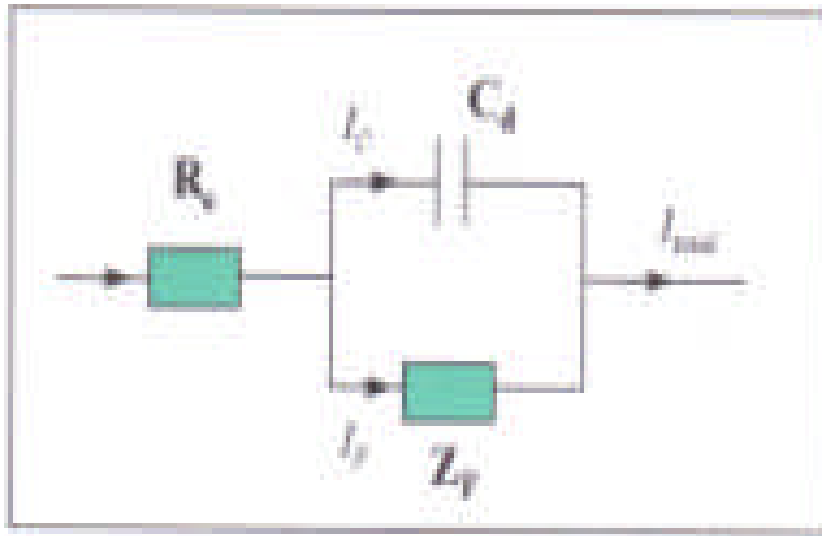


Figure III.6: Schéma électrique équivalent à la cellule électrochimique

Les diagrammes d'impédance se présentent généralement sous la forme de deux boucles: la boucle haute-fréquence (HF) qui correspond au transfert de charge et la boucle basse fréquence (BF) qui est associée au transfert de matière (cette dernière comprend souvent une partie linéaire à 45°, caractéristique de l'impédance de Warburg). Ces deux boucles ne peuvent être observées que si les constantes de temps des deux phénomènes sont suffisamment différentes. Une troisième boucle peut parfois apparaître à très hautes fréquences, mettant en évidence l'existence d'un film superficiel sur la surface [126].

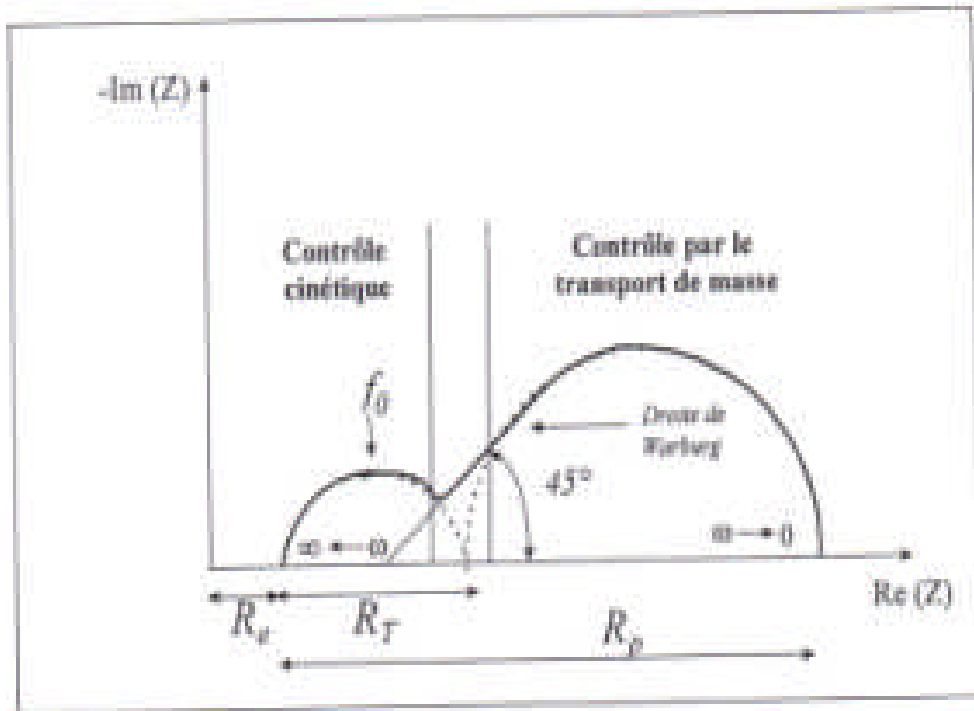


Figure III.7: Diagramme d'impédance théorique d'un système électrochimique

L'exploitation du diagramme théorique (figure III.7) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système:

- La résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à haute fréquence.
- La résistance de polarisation (R_p) est déterminée à partir de la limite à basses fréquences (R_{BF}).
- La résistance de transfert de charge (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle haute-fréquence avec l'axe des réels ($Re(Z)$).
- La capacité de double couche (C_d) peut être calculée par l'expression ci-dessous, dans laquelle f est la fréquence au sommet du premier cercle:

$$C_d = \frac{1}{2 \pi f R_t} \quad \text{(III.22)}$$

III.3.3.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [127]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

III.3.3.2.2.1. Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus au moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure III.8. a).

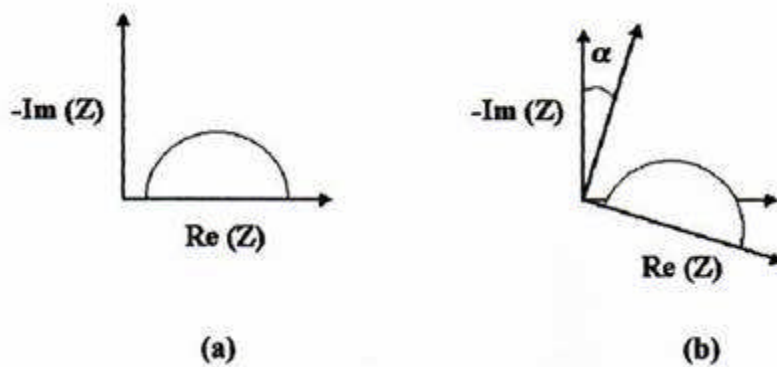


Figure III.8 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure (III.8. b). Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur l'électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [128]

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [129].

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α .

Un tel élément est décrit par:
$$\mathbf{Z}_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad \text{(III.23)}$$

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à l'interface active (électrode de mercure), le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan. Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure III.9

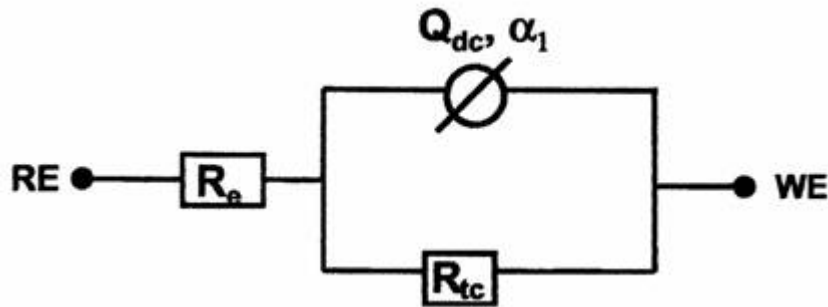


Figure III.9 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrode lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation (III.24):

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha - 1} \quad (III.24)$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc} .

III.3.3.2.2. Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance est plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure III.10).

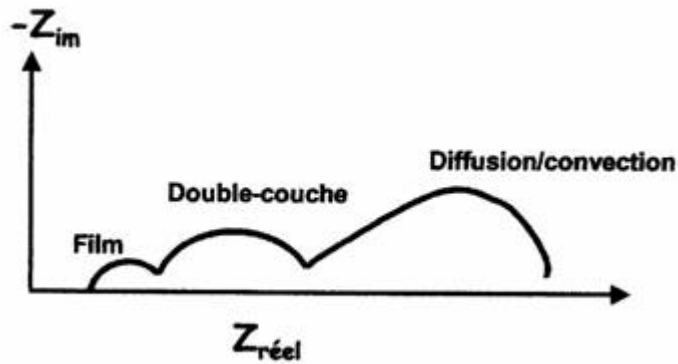


Figure III.10 : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent de la figure III.11.

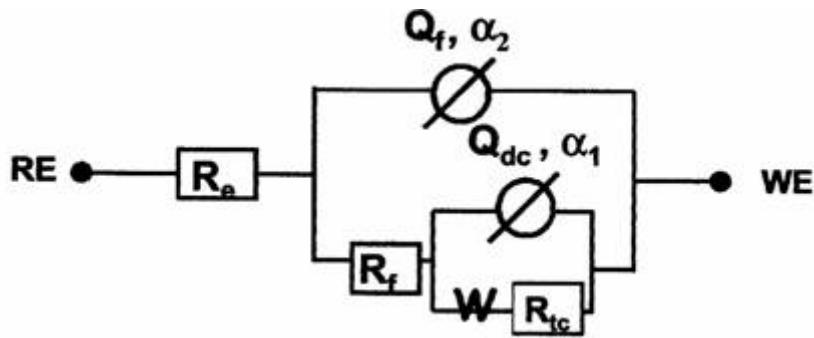


Figure III.11 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface

R_f représente la résistance du film inhibiteur. L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de

l'électrolyte à travers le film [130]. C_f représente la capacité du film et s'exprime par la relation (III.25)

$$C_f = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{III.25})$$

Avec :

- ϵ : constante diélectrique relative du film,
- ϵ_0 : permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$),
- A: surface active,
- d: épaisseur du film.

L'évolution de C_f peut être attribuée principalement à deux phénomènes:

- une évolution de l'épaisseur du film
- une évolution de la constante diélectrique du film

III.4. MESURE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

III.4.1. MESURES DES PROPRIETES PHYSIQUES

L'appareillage est un système à effet hall connecté à un ordinateur piloté par un logiciel ecopia HMS 3000 ver 3.51.



III.4.1.1. Technique de caractérisation

La caractérisation par effet Hall [101] nécessite deux mesures distinctes. Une première mesure, où l'échantillon n'est pas soumis au champ magnétique, permet de déterminer la résistivité de l'échantillon. Une seconde mesure, pendant laquelle l'échantillon

est soumis à un champ magnétique, donne la constante de Hall. Dans ce travail, la mesure est effectuée selon la méthode de Van Der Pauw [102] qui permet de déterminer la résistivité et la constante de Hall sur un échantillon de forme quelconque, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant.

Au bord de cet échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C et D (figure IV.8). Si un courant parcourt l'échantillon de A vers B (I_{AB}) et si la tension est relevée entre C et D (V_{CD}), on définit une résistance :

$$R_{AB.CD}=V_{CD}/I_{AB}. \quad (V.1)$$

De même on définit la résistance :

$$R_{BC.DA}=V_{DA}/I_{BC}. \quad (V.2)$$

A partir de la relation de van der Pauw :

$$\exp(-\pi d \frac{R_{ABCD}}{\rho}) + \exp(-\pi d \frac{R_{BCDA}}{\rho}) = 1 \quad (V.3)$$

On tire l'expression de ρ :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (V.4)$$

Où, d : l'épaisseur de l'échantillon ;

f : le facteur de forme qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un abaque (f en fonction de R_{ABCD}/R_{BCDA}) [101].

En pratique, les contacts ne sont ni idéalement ponctuels ni parfaitement à la périphérie de l'échantillon. Pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts, la méthode de Van der Pauw préconise une forme d'échantillon la plus symétrique possible comme un carré avec des contacts aux quatre coins ou encore un trèfle, etc Dans cette condition $f=1$. Dans ce travail, nous utilisons des échantillons de forme circulaire (figure IV.8). Afin d'éliminer les dissymétries du montage, on effectue quatre mesures de différence de potentiel (ddp) entre B et D, suivant le sens injecté entre A et C et de l'induction magnétique $\vec{B}(-\vec{B})$. L'inversion du champ magnétique permet d'éliminer la ddp due au

mauvais alignement des contacts BD (V_{RC}) ($V_{BD}=0$ pour $B=0$). Quant à l'inversion du courant I , elle permet d'éliminer la ddp due aux effets électromagnétiques autres que l'effet Hall : effet dus au gradient de température qui génère la ddp parasite V_P , qui est indépendante du sens de courant. Si V_H est la tension de Hall, V_{RC} la tension due au décalage des contacts BD et V_P celle des autres effets, on peut écrire algébriquement:

$$\begin{cases} V_{\dot{a}}^- = V_H - V_{RC} - V_P \\ V_{\otimes}^+ = V_H + V_{RC} + V_P \\ V_{\dot{a}}^+ = -V_H + V_{RC} - V_P \\ V_{\otimes}^- = -V_H - V_{RC} + V_P \end{cases} \quad (V.5)$$

Finalement la tension de Hall s'écrit :

$$V_H = \frac{1}{4} [(V_{\otimes}^+ - V_{\dot{a}}^+) - (V_{\otimes}^- - V_{\dot{a}}^-)] \quad (V.6)$$

Soit :

$$\Delta R_{BDAC} = \frac{V_H}{I} = \frac{R_H B}{e} \quad (V.7)$$

Connaissant la résistivité, la mesure du coefficient de Hall $R_H = 1/qn$, permet de déduire la valeur de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité. Tout ceci sous réserve qu'il n'y ait qu'un seul type de porteurs de charge, ce qu'on peut considérer comme valable pour un métal.

Le système utilisé pour la caractérisation est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0,5 Tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation (figure III.12). Ce système permet la mesure des caractéristiques électriques du Cuivre pur. Ces caractéristiques sont : la résistivité, la concentration des porteurs libres de charge et la mobilité de Hall des porteurs.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: USER NAME:

SAMPLE NAME: COM PORT: TEMP:

I = mA DELAY = [S]

D = [um] B = [T]

Measurement Number = [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-17.556	-7.888	-9.549	-9.793	-9.546
17.544	7.836	9.537	9.775	9.538

CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-17.549	-7.892	-9.785	-9.548	-9.788
17.530	7.830	9.781	9.533	9.778

RESULT

Bulk concentration = <input type="text" value="-2.836E+21"/> [f cm^3]	Sheet Concentration = <input type="text" value="-2.836E+16"/> [f cm^2]
Mobility = <input type="text" value="4.034E+1"/> [cm^2 / Vs]	Conductivity = <input type="text" value="1.833E+4"/> [$1/\Omega \text{ cm}$]
Resistivity = <input type="text" value="5.456E-5"/> [$\Omega \text{ cm}$]	Average Hall Coefficient = <input type="text" value="-2.201E-3"/> [cm^3 / C]
A-C Cross Hall Coefficient = <input type="text" value="-2.200E-3"/> [cm^3 / C]	B-D Cross Hall Coefficient = <input type="text" value="-2.202E-3"/> [cm^3 / C]
Magneto-Resistance = <input type="text" value="1.220E-2"/> [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = <input type="text" value="4.481E-1"/>

OPERATING	DESCRIPTION

PROGRESS [%]

figure III.12 : Logiciel d'exploitation du système à effet Hall

III.5.CONCLUSION

La caractérisation du matériau, milieu d'étude et techniques employées pour étudier le mécanisme d'inhibition de la cystéine ont été décrits dans ce chapitre.

Une nouvelle méthode de mesure s'avère nécessaire pour analyser les évolutions locales de la corrosion, accéder aux mécanismes de dégradation de ce matériau et modéliser ces phénomènes. Nous utiliserons une technique électrochimique non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique. La caractérisation des aspects électriques nécessitent l'utilisation des mesures par effet Hall, de Van der Pauw et la méthode des quatre pointes. En effet, la technique de mesure par effet Hall est très utilisée pour la caractérisation des propriétés électriques du cuivre. Elle nous permet, d'une part, de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport, et d'autre part, de déterminer la résistivité du métal, la concentration des porteurs libres et leur mobilité.

Chapitre IV-Résultats et discussions

Dans ce chapitre, après avoir décrit la partie expérimentale, nous allons présenter et commenter nos résultats.

IV.1. MESURES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

Les deux courbes de polarisation anodiques et cathodiques pour le cuivre dans une solution HNO_3 1.0 M à des concentrations de la cystéine : 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M sont présentées dans la figure IV.1. Des courbes similaires à d'autres composés ont été décrites dans la littérature. Il apparaît que la présence de la cystéine provoque une diminution remarquable du taux de corrosion. Cet inhibiteur a un effet significatif sur le taux d'évolution de l'hydrogène et les réactions de dissolution anodique, par conséquent, cet inhibiteur agit comme inhibiteur mixte. Les valeurs de la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité de l'inhibition (IE %) sont donnés dans le tableau IV.1. Les résultats ont révélé que la densité de courant de corrosion I_{corr} diminue en fonction de l'ajout de l'inhibiteur dans une solution HNO_3 1.0 M et IE (%) augmente avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur. Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) obtenues ont augmenté dans le milieu inhibé par rapport à un milieu sans inhibiteur et par conséquent le taux de corrosion diminue à des concentrations différentes d'inhibiteur [131].

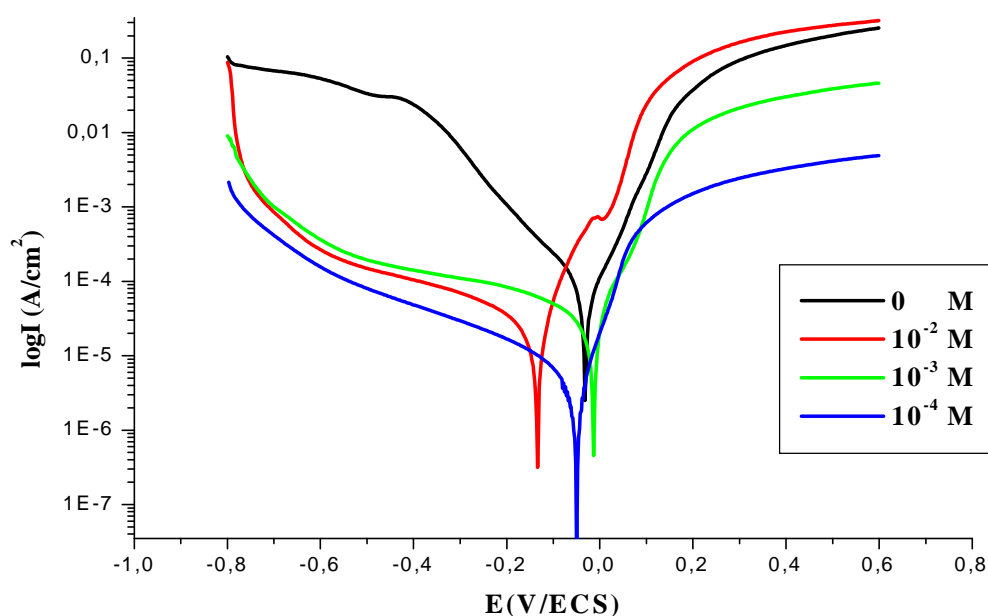


Figure. IV.1. Courbes de polarisation du Cuivre dans HNO_3 à 1 M en absence et en présence de la Cystéine à différentes concentrations.

Chapitre IV-Résultats et discussions

Paramètres Solutions (M)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	E_{Rp} %	E_{Icorr} %
HNO_3	-31,10	0.1939	0,370	-	-
10^{-2} Cys	-134,00	0.0371	0,588	37,07	84,72
10^{-3} Cys	-51,60	0.0017	1,003	63,11	80,18
10^{-4} Cys	-13,20	0.00074	3,107	88,09	95,86

Tableau IV.1. Paramètres électrochimiques du Cuivre dans HNO_3 à 1M en absence et en présence de la cystéine obtenus à partir des courbes de polarisation.

L'analyse des résultats obtenus montre que la cystéine à différentes concentrations a un effet inhibiteur vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu d'acide nitrique. Ceci se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion conduisant à une efficacité inhibitrice E %. En présence de la cystéine à une concentration de 10^{-4} M, une protection du métal (E % = 88%) contre l'attaque du milieu corrosif. Aux termes de ces résultats, les remarques suivantes peuvent être exprimées :

- Les densités de courant cathodiques subissent une nette diminution pour la concentration de 10^{-4} M en ce produit.
- La densité de courant de corrosion diminue avec la diminution de la concentration en ce produit et devient pratiquement nulle lorsque la concentration du composé atteint la valeur de 10^{-4} M.
- L'addition de la cystéine dans HNO_3 1M s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. Ce déplacement est d'autant plus marqué que la concentration de l'inhibiteur s'approche de 10^{-4} M. Notons que l'efficacité inhibitrice augmente avec la diminution de la concentration de cet inhibiteur et atteint une valeur maximale de l'ordre de 88 % à 10^{-4} M.
- L'augmentation de la résistance de polarisation.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice, que se soit celle calculée à partir de R_p ou R_t .

● La variation de la pente anodique de Tafel :

D'après Khaled et Hackerman [132], ce résultat indique le changement de la vitesse d'électrodissolution du Cuivre. L'oxydation par un électron du Cuivre en présence de l'inhibiteur est préférée à l'électrodissolution à deux électrons, pour former ainsi un complexe insoluble ($\text{Cu}^+ \text{- Cys}$) à la surface du Cuivre. Un résultat similaire est rapporté pour d'autres inhibiteurs [133-138]. Cette hypothèse semble cohérente avec l'aplatissement du deuxième pic sous l'effet de l'inhibiteur qui bloque la réaction ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$) comme a été mentionné précédemment.

● La diminution de la densité de courant (I_{corr}) :

La diminution de I_{corr} , et l'augmentation de R_p sont principalement dues à la diminution de l'attaque de NO_3^- à la surface du Cuivre, ce qui provoque la diminution de la dissolution du Cuivre par l'adsorption des molécules de l'inhibiteur.

IV.2. ESSAIS D'IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES

IV.2.1. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Afin d'étudier Le comportement électrochimique du cuivre dans HNO_3 1M en absence et en présence de la cystéine à différentes concentrations, les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées sur la gamme de fréquence entre 100 kHz à 10 mHz, L'amplitude du signal sinusoïdal de tension imposée était 10 mV. Un montage à trois électrodes décrit auparavant a été utilisé en se servant de l'analyseur de réponse en fréquence (voltmaster4).

L'interprétation des diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs des paramètres physiques de modélisation tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t), capacité totale (Q) de l'élément de phase constante (CPE) et α ont été calculés en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview ou EC-Lab. Les résultats seront répertoriés dans des tableaux.

Chapitre IV-Résultats et discussions

La figure IV.2 présente les diagrammes d'impédance relevée au potentiel de corrosion après une heure d'immersion dans HNO_3 à 1M en absence et en présence de la cystéine à différentes concentrations. Les diagrammes d'impédance sont tracés dans l'intervalle de fréquence 100 KHz-10 mHz, avec 5 points par décade.

Les diagrammes obtenus en représentation de Nyquist font apparaître deux boucles capacitives bien séparées. La première boucle observée aux hautes fréquences est attribuée à la relaxation de la double couche après sa charge-décharge qui est un processus très rapide [139,140]. Le diamètre de la boucle capacitive aux hautes fréquences représente la résistance de transfert de charge. A basse fréquence, la deuxième boucle semble démarrer avec une allure caractéristique d'une impédance de *Warburg*. De telles allures ont été obtenues par différents chercheurs [140-143] et qui sont attribués à la diffusion de produits de corrosion solubles vers la solution ou de la diffusion des agents de dépolarisation de la solution vers l'interface.

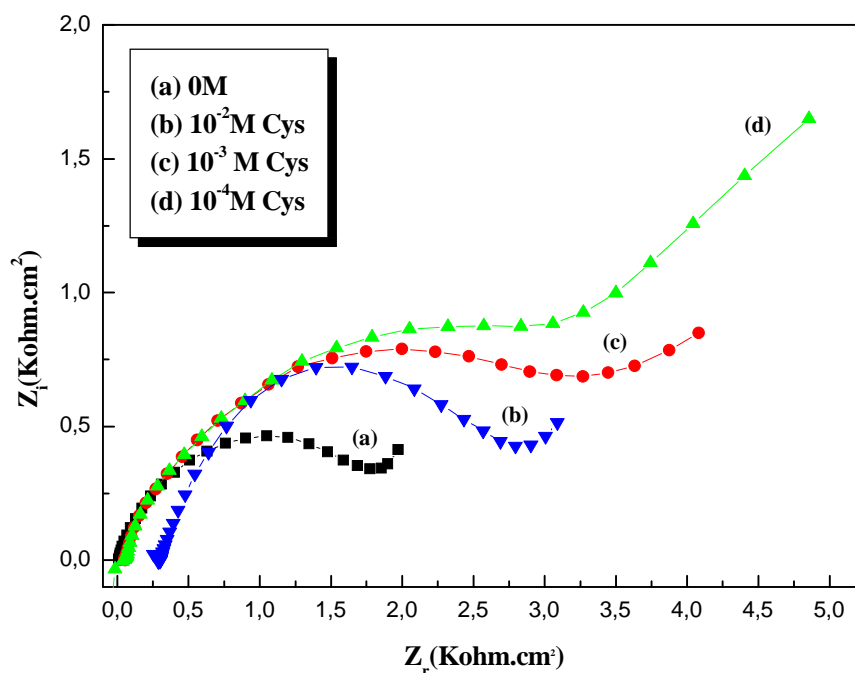


Figure IV.2. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour le Cuivre après 1 heure d'immersion en milieu HNO_3 1M à différentes concentrations d'inhibiteur (Cystéine)

Chapitre IV-Résultats et discussions

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, suggéré par Haruyama et Tsur [144]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z'_{max}$) à partir de l'équation:

$$f(-Z'_{max}) = 1/2\pi C_{dl} R_t \quad (IV.1)$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion du cuivre est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$P(\%) = (1 - R_t'/R_t) \quad (IV.2)$$

Où R_t' et R_t représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques du cuivre en milieu HNO_3 à 1 M en absence et en présence de la cystéine sont regroupés dans le tableau 2 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes:

Solutions (M) \ Paramètres	R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	E_{Rt} %
HNO_3	1.85	58.34	-
10^{-2} Cys	2.56	92.00	48.03
10^{-3} Cys	5.25	77.48	65.14
10^{-4} Cys	12.66	37.72	85.38

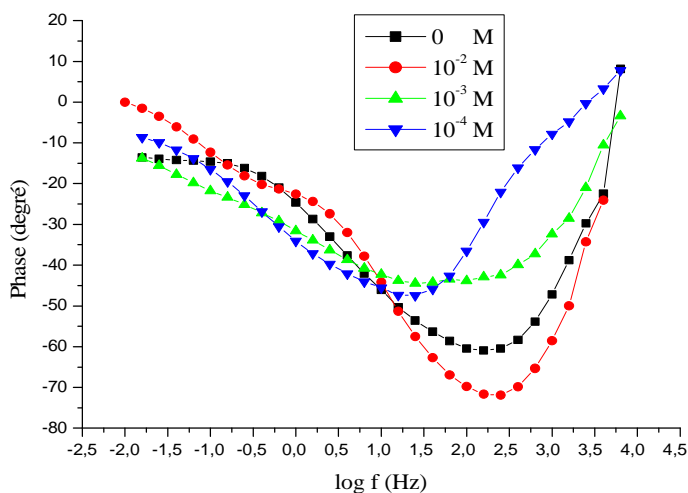
Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO_3 à 1M en absence et en présence de la cystéine obtenue à partir des courbes d'impédance électrochimique.

- La résistance de transfert de charge augmente avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité de la cystéine décroît. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique du cuivre qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode.

Chapitre IV-Résultats et discussions

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 85,38 % pour une concentration égale à 10^{-4} M. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de résistances de polarisation.

(a)



(b)

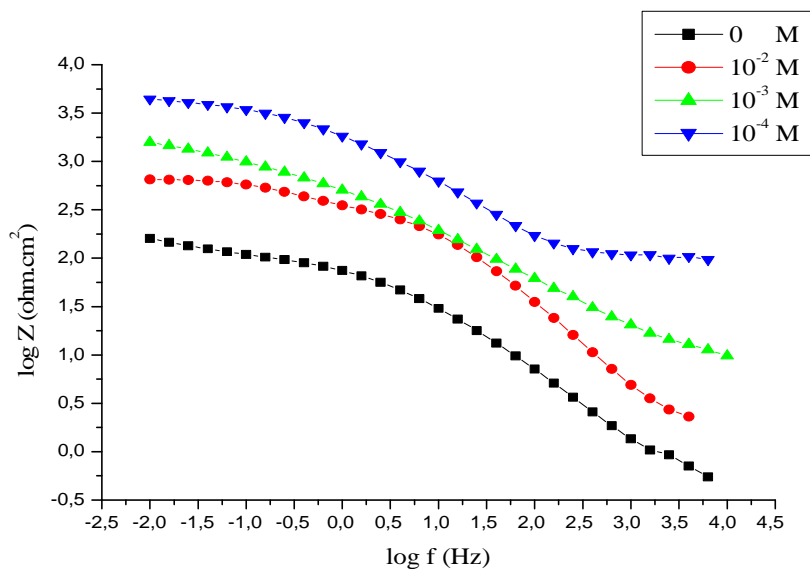


Figure IV.3. Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus pour le cuivre après

1 heure d'immersion dans HNO_3 1M à différentes concentrations de la cystéine

(a) représentation de la phase en fonction de la fréquence

(b) représentation du module en fonction de la fréquence

Chapitre IV-Résultats et discussions

Les résultats d'impédance en représentation de Bode permettent de confirmer l'existence de deux constantes de temps correspondant à l'apparition des deux boucles capacitatives mentionnées précédemment.

Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure IV.4). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

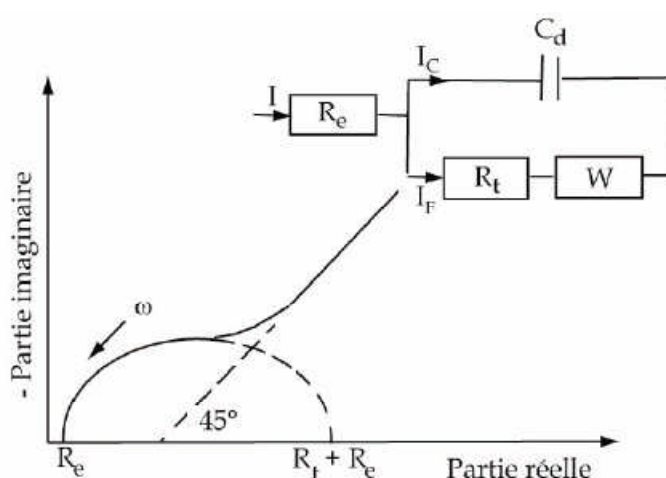


Figure IV. 4. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent (d'après [Rahmouni, 2005b]).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

Un circuit électrique équivalent ($R_e + CPE / (R_t + W_s)$) a été utilisé pour modéliser la surface de l'électrode et de l'électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t), capacité totale (Q) de l'élément de phase constante (CPE) et α ont été calculés en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview. Les résultats sont répertoriés dans les tableaux ci-dessous.

Chapitre IV-Résultats et discussions

Par conséquent, les valeurs de R_t dépendent fortement des caractéristiques du film passif et indiquent la résistance à la corrosion du cuivre.

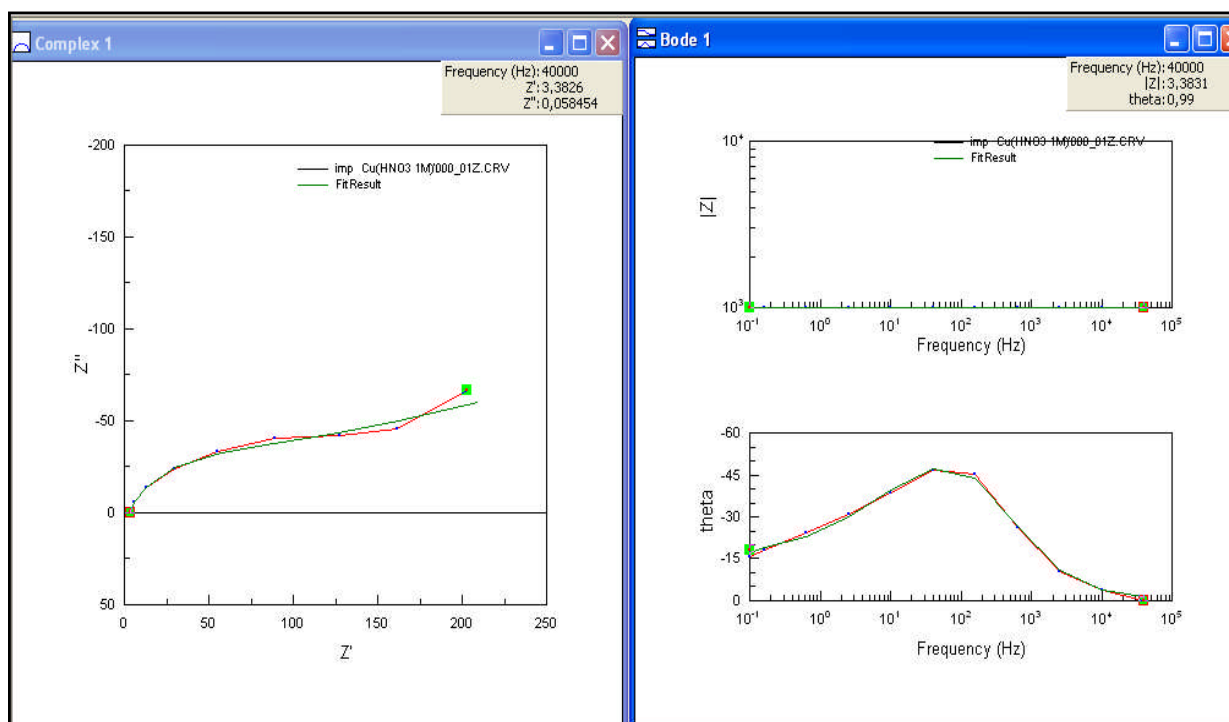


Figure IV.5. Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour le Cuivre après 1 heure d'immersion dans HNO_3 1M sans inhibiteur, avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

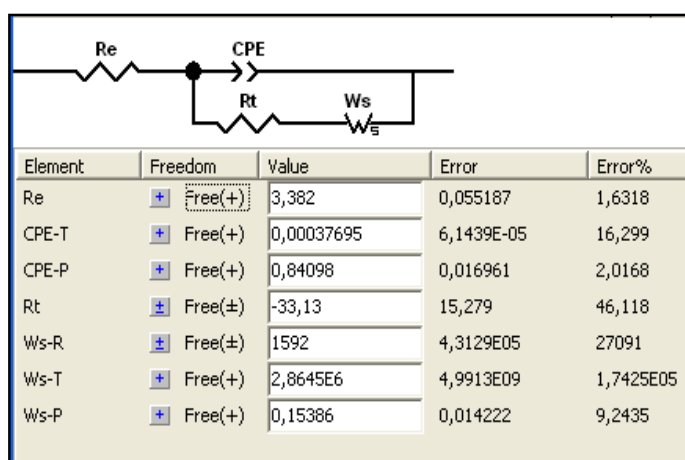


Figure IV.6. Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte

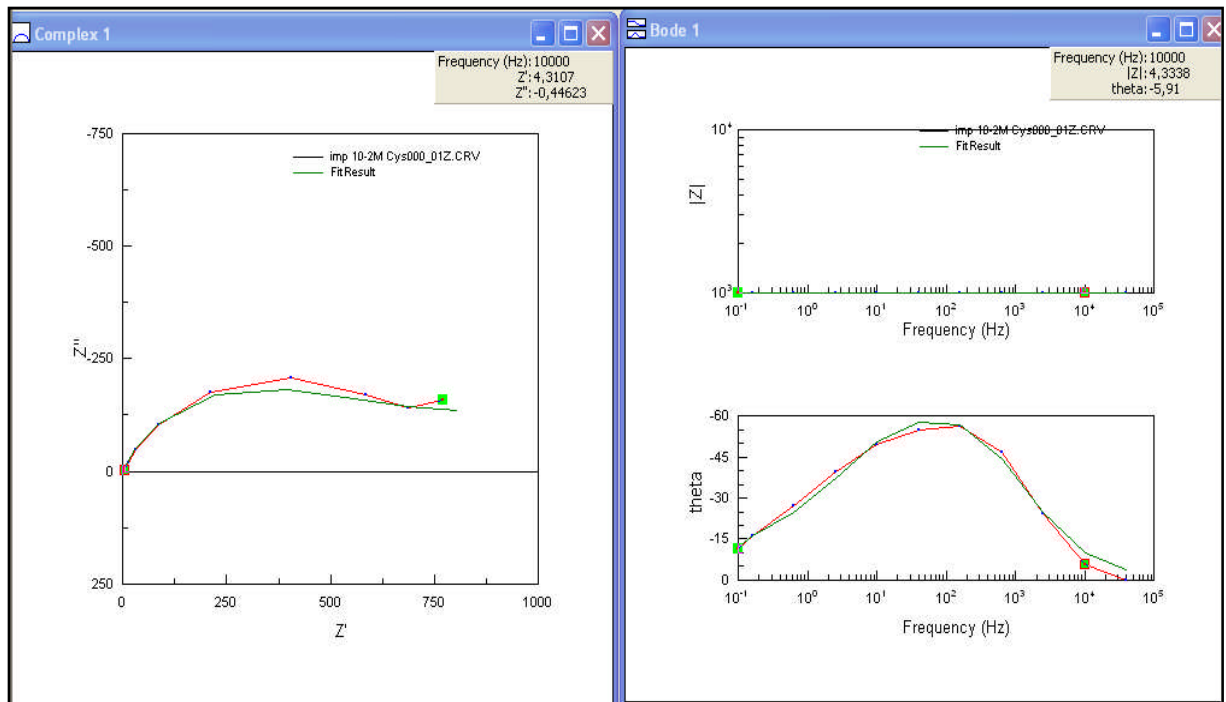


Figure IV.7. Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour le Cuivre après 1 heure d'immersion dans HNO₃ 1M à la concentration de 10⁻² M de la cystéine avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

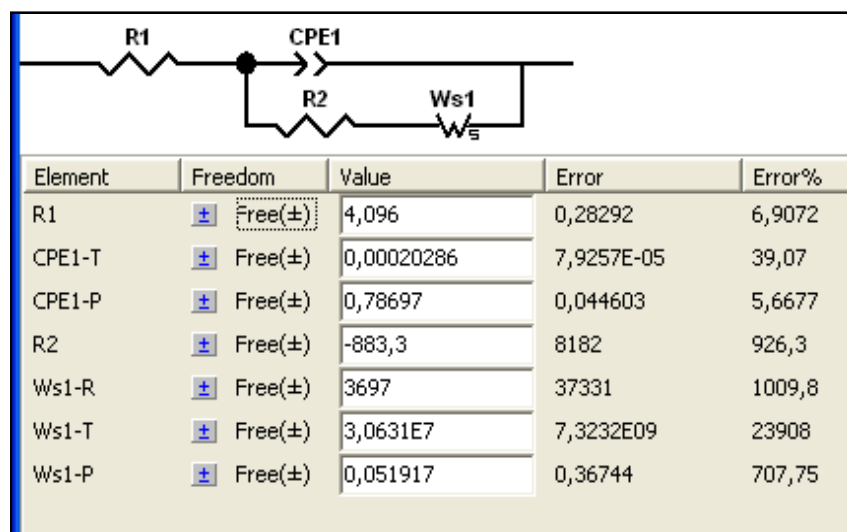


Figure IV.8. Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte

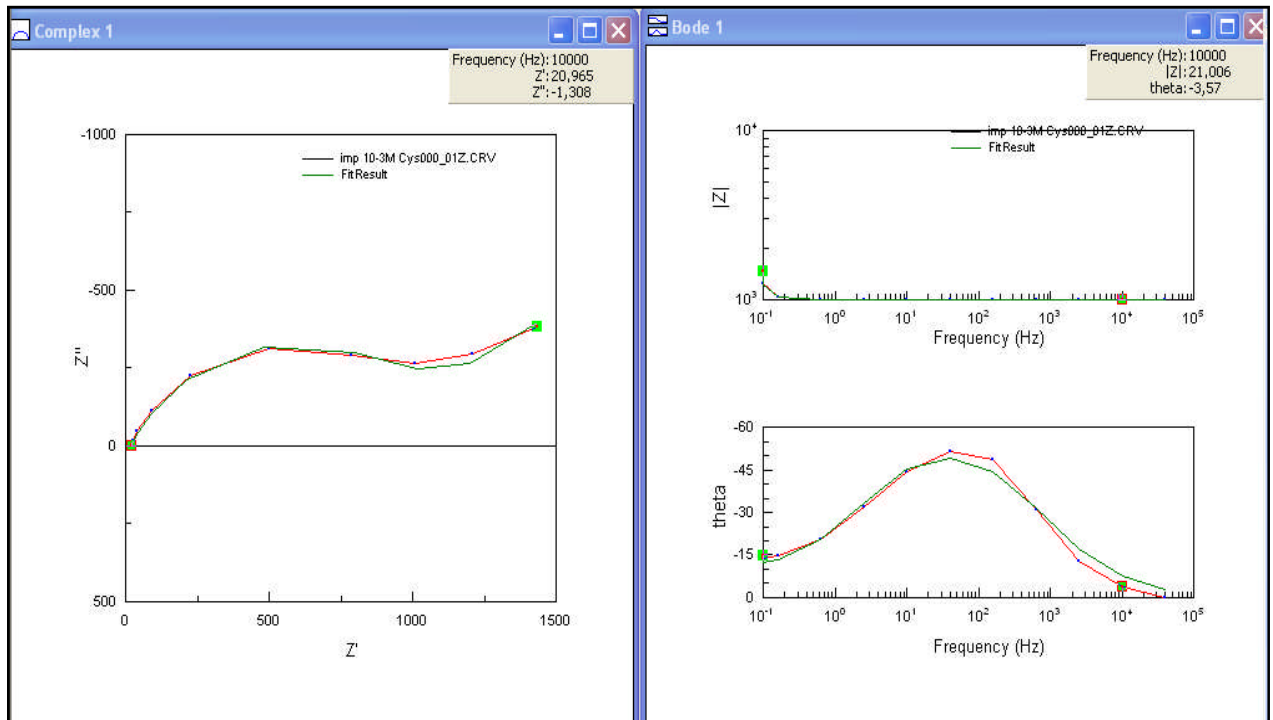


Figure IV.9. Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour le Cuivre après 1 heure d'immersion dans HNO_3 1M à la concentration de 10^{-3} M de la cystéine avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

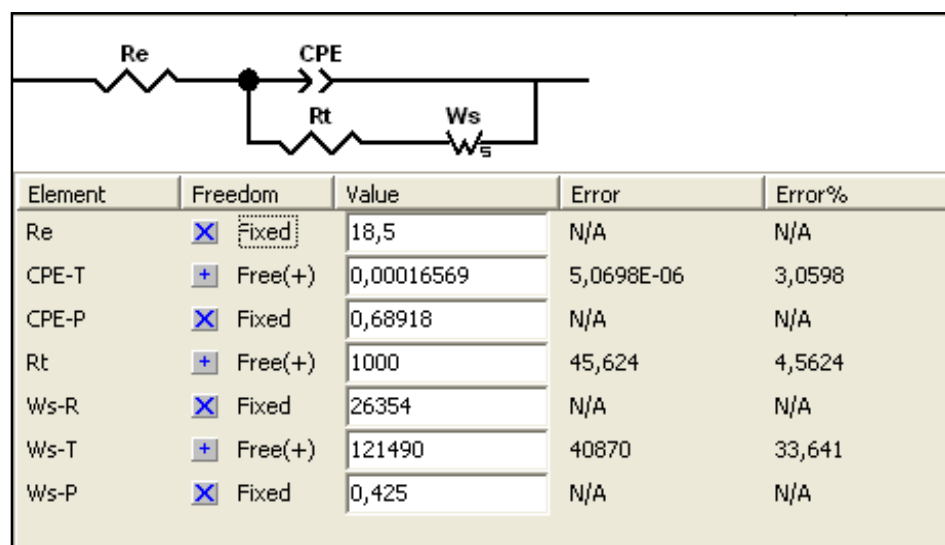


Figure IV.10. Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte

Chapitre IV-Résultats et discussions

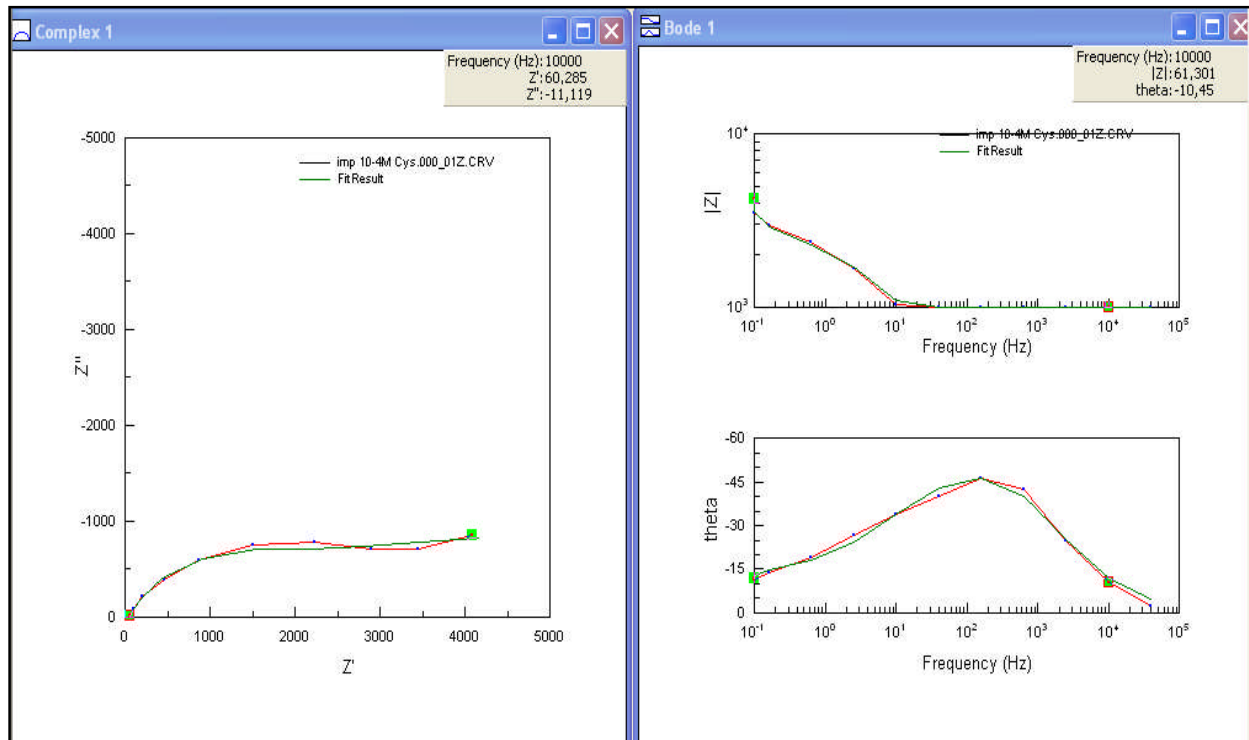


Figure IV.11. Diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour le Cuivre après 1 heure d'immersion dans HNO_3 1M à la concentration de 10^{-3} M de la cystéine avec ajustement en représentation de Nyquist (a) et en représentation de Bode (b)

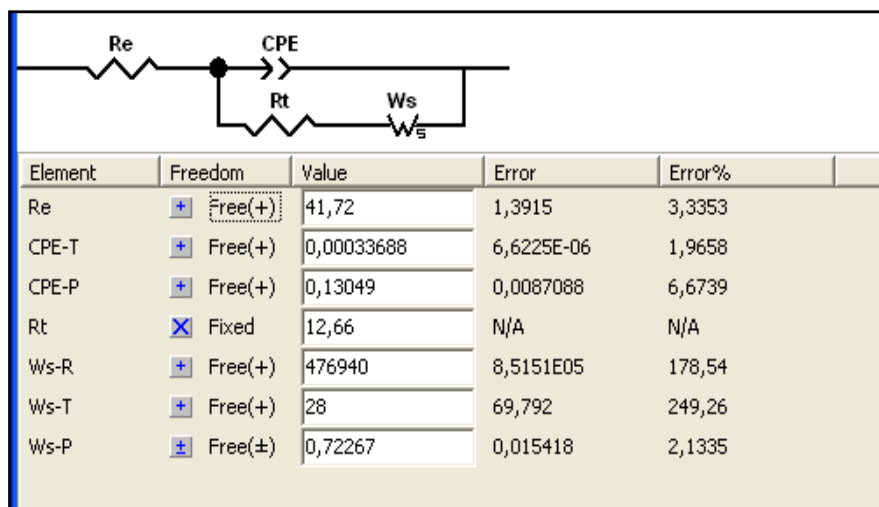


Figure IV.12. Circuit équivalent pour modéliser l'interface électrode /électrolyte

IV.3. ESSAIS DE PERTE DE MASSE

Pour compléter les méthodes d'analyse, il nous a semblé utile de procéder à une étude d'immersion afin de vérifier les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques, notamment la détermination de l'efficacité inhibitrice.

Pour l'étude gravimétrique, l'échantillon du cuivre, a une forme cylindrique de surface 7 cm^2 . Pour chaque essai, l'échantillon du cuivre subit un polissage suivi d'un rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée et d'un séchage à l'air comprimé.

La figure IV.13 illustre l'évolution de l'efficacité de l'inhibiteur utilisé en fonction du temps.

L'efficacité de l'inhibiteur utilisé (cystéine) a été évaluée par rapport à une solution de HNO_3 1M. Les résultats de perte de masse nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice par la relation:

$$P\% = \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

M_0 et M représentent respectivement les masses du cuivre mesurées en absence et en présence de l'inhibiteur. (M et M_0 sont exprimées en g), qui atteint une valeur de l'ordre de 80% après deux heures et demie d'immersion et de 81.66% après trois heures, qui est en rapport avec les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques.

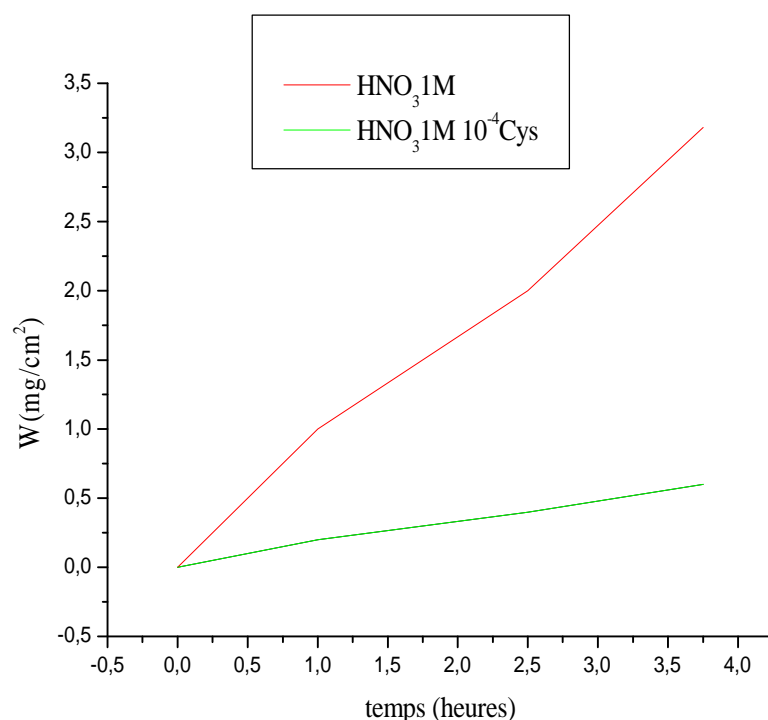


Figure IV.13. Variation de la perte de masse du Cuivre en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de la Cystéine

IV.4.ISOTHERME D'ADSORPTION

IV.4.1. Isotherme d'adsorption

IV.4.1.1.Détermination des taux de recouvrement

L'information sur l'interaction entre la cystéine et la surface du cuivre peut être fournie par l'isotherme d'adsorption.

Pour tracer une isotherme, la fraction de site occupé (θ) relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminée.

Le taux de recouvrement (θ) est calculé, à l'aide des paramètres électrochimiques, qui sont la densité de courant (I_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), la résistance de transfert de charge (R_t), la capacité de la double couche (C_{dl}), selon les relations:

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \quad (IV.4)$$

I_{corr}^{inh} et I_{corr} sont les densités de courant de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur

$$\theta = 1 - \frac{R_p}{R_p^{inh}} \quad (IV.5)$$

R_p^{inh} et R_p sont les résistances de polarisation en présence et en absence d'inhibiteur

$$\theta = 1 - \frac{R_t}{R_t^{inh}} \quad (IV.6)$$

R_t^{inh} et R_t sont les résistances de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteur

$$\theta = 1 - \frac{C_{dl}^{inh}}{C_{dl}} \quad (IV.7)$$

C_{dl}^{inh} et C_{dl} sont les capacités de la double couche en présence et en absence d'inhibiteur

Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux suivants :

$I_{corr}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.1939	0.0371	0.0017	0.00074
θ	/	0,8086	0,9912	0,9961

Tableau IV.3 (a). Taux de recouvrement (θ) calculé à partir de la densité de courant (I_{corr}).

Chapitre IV-Résultats et discussions

$R_p(\Omega.cm^2)$	110.58	335.9	2510	9780
θ	/	0.6707	0.9559	0.9886

Tableau IV.3 (b). Taux de recouvrement (θ) calculé à partir de la résistance de polarisation (R_p).

$R_t(\Omega.cm^2)$	143.1	436.8	503.6	5327
θ	/	0.6723	0.7158	0.9731

Tableau IV.3 (c) . Taux de recouvrement (θ) calculé à partir de la résistance de transfert de charge (R_t).

$C_{dl}(mF/cm^2)$	837.6	97.64	90.95	90.77
θ	/	0.8834	0.8914	0.8916

Tableau IV.3 (d) . Taux de recouvrement (θ) calculé à partir de la capacité de la double couche (C_{dl}).

Les résultats des tableaux montrent que le taux de recouvrement augmente avec la diminution d' I_{corr} et de C_{dl} , et avec l'augmentation de R_p , et R_t .

IV.4.1.2. Tracé de l'isotherme d'adsorption

Différentes isothermes d'adsorption sont trouvées pour décrire l'adsorption d'inhibiteurs à la surface du Cuivre : Langmuir [145-148], Temkin [149], Frumkin [150,151], Freundlich [152].

Dans notre cas, parmi les modèles d'isothermes testés, le modèle de Langmuir semble le mieux à décrire l'adsorption de la Cystéine sur le Cuivre. Nous avons exploité ce modèle pour déterminer les paramètres K et ΔG_{ads}^0 . Ces paramètres sont obtenus à partir des relations suivantes:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (VI.8)$$

Chapitre IV-Résultats et discussions

$$\text{Et} \quad K = \frac{1}{55.5} \exp - \frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \quad (\text{IV.9})$$

K: constant d'équilibre d'adsorption, ΔG_{ads}^0 : énergie libre de l'adsorption.

Après réarrangement l'équation (IV.6) devient :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{IV.10})$$

Les isothermes d'adsorption tracées sont :

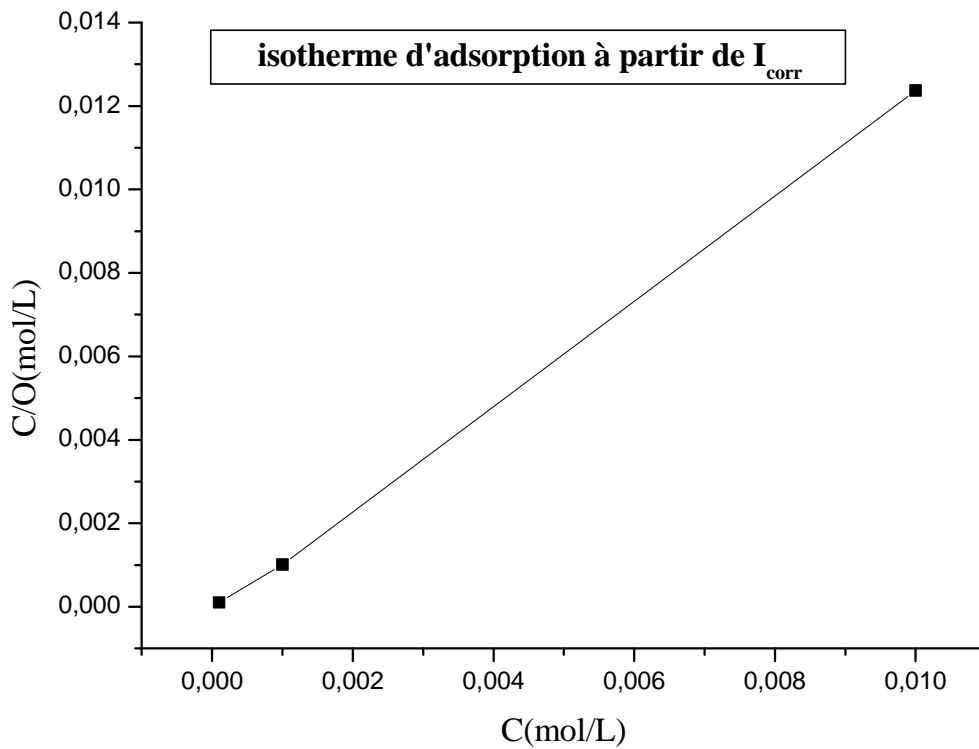


Figure IV.14 (a) . Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Cystéine sur la surface du Cuivre dans HNO₃ 1.0 M obtenue à partir de la densité de courant (I_{corr})

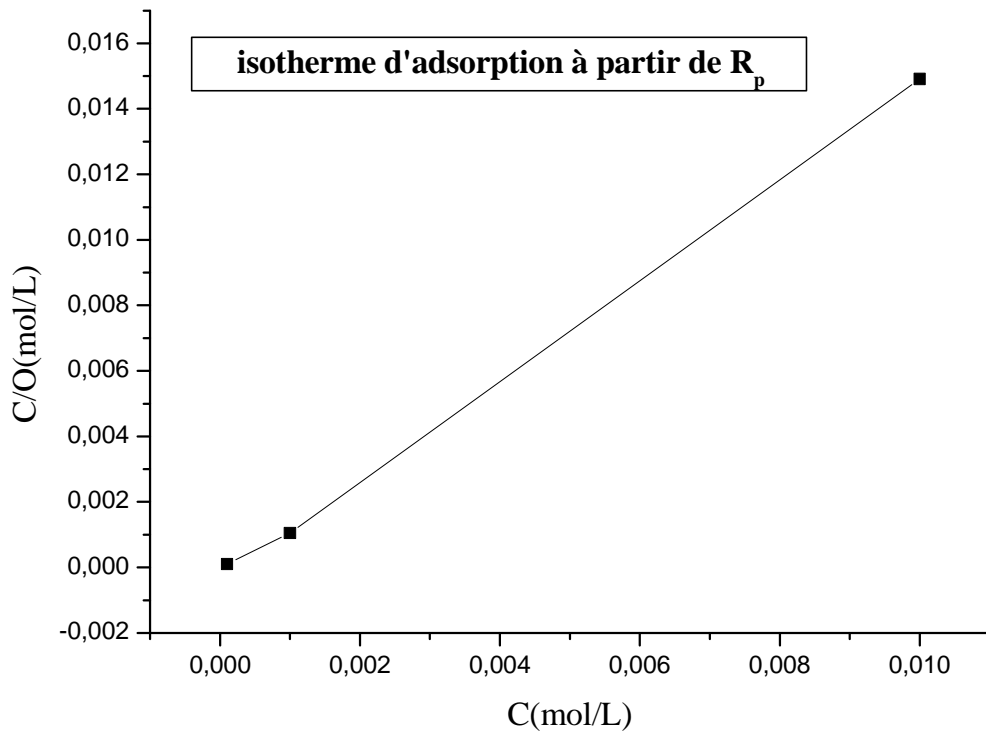


Figure IV.14 (b) . Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Cystéine sur la surface du Cuivre dans HNO_3 1.0 M obtenue à partir de la résistance de polarisation (R_p)

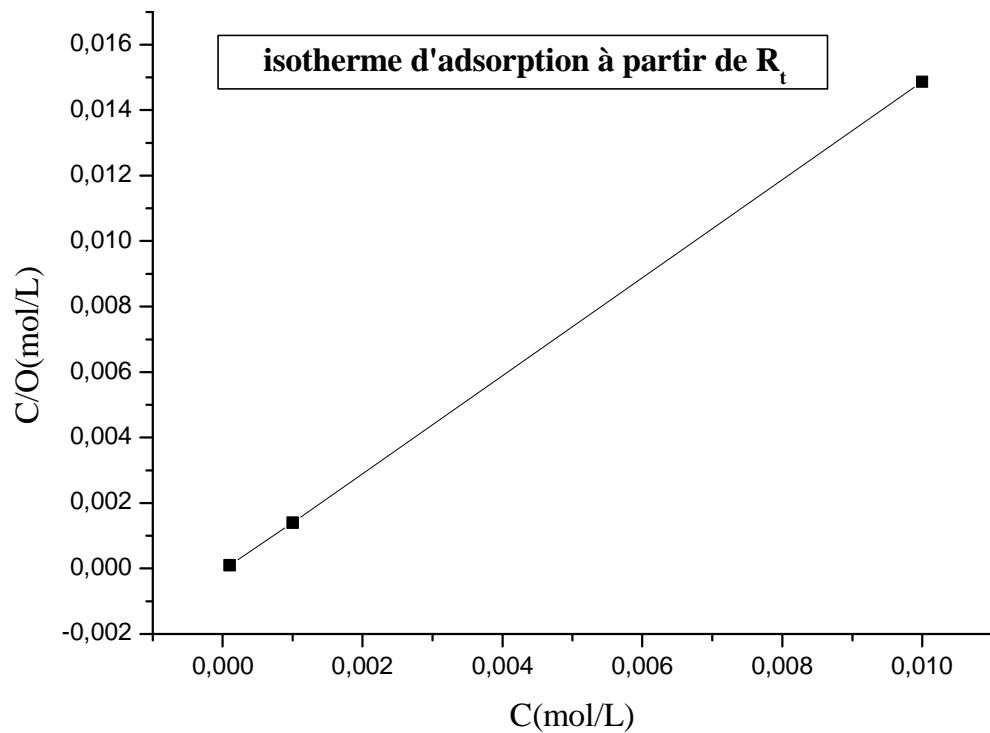


Figure IV.14 (c) . Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Cystéine sur la surface du Cuivre dans HNO_3 1.0 M obtenue à partir de la résistance de transfert de charge (R_t)

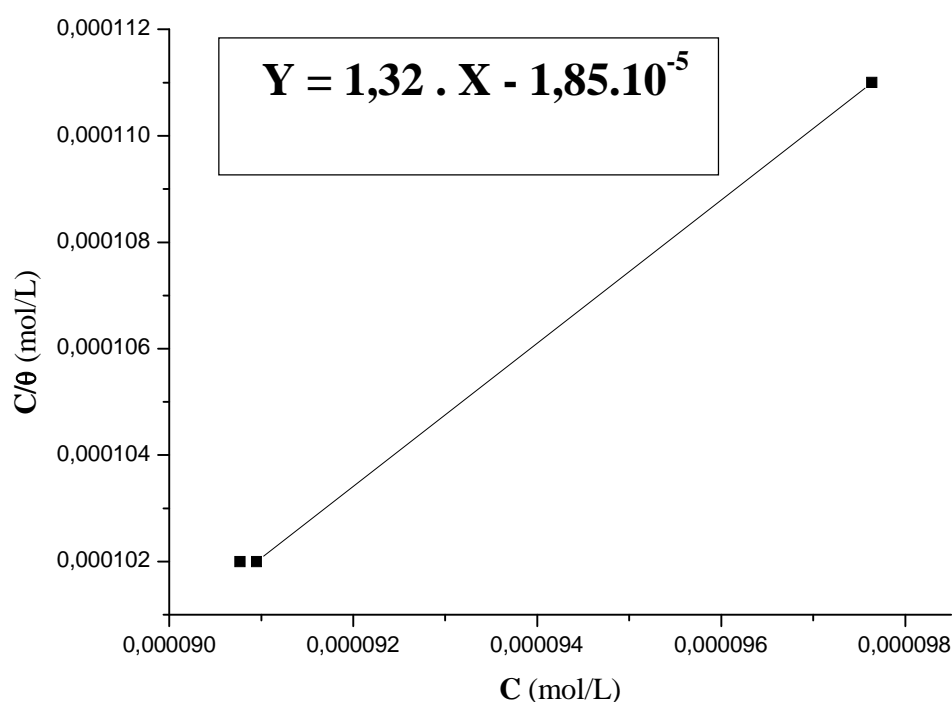


Figure IV.14 (d) . Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Cystéine sur la surface du Cuivre dans HNO₃ 1.0 M obtenue à partir de la capacité de la double couche (C_d)

Toutes les isothermes tracées sont linéaires, avec une pente presque égale à 1 comme exigé dans l'équation (IV.8) dans le domaine des concentrations de la Cystéine étudiée. Ces isothermes indiquent que l'adsorption de la Cystéine sur la surface du Cuivre en milieu 1.0 M d'HNO₃, après 1h d'immersion, suit le modèle de Langmuir. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide. En milieu acide nitrique 2 M, les résultats obtenus par A.S.Fouda et al [131] mettent en évidence une adsorption correspondant à l'isotherme de **Langmuir**.

Les courbes obtenues sont presque identiques d'équation :

$$Y = 1,32 X - 1,85 \cdot 10^{-5}$$

La valeur de K obtenu à partir de la courbe est $5,405 \cdot 10^{+4}$ L/mol. La valeur de ΔG°_{ads} calculée est de -16,05Kj/mol. Il bien connu que les valeurs de ΔG°_{ads} dans l'ordre de -20 Kj/mole et moins indique une *physisorption*; ceux de l'ordre de -40 Kj/mole et plus implique

Chapitre IV-Résultats et discussions

un partage de charge ou un transfert de charge de molécules d'inhibiteurs à la surface du métal pour former une bande de type de coordination [153,154].

La valeur de ΔG°_{ads} calculée montre que l'adsorption de la Cystéine est spontanée et que les molécules sont *physisorbées* à la surface du Cuivre. Ces résultats ont été obtenus par d'autres chercheurs, dans le cas d'étudier l'inhibition de la corrosion du Cuivre dans NaCl et HCl en présence de la cystéine [155].

IV.5. MESURES DES PROPRIETES PHYSIQUES

L'appareillage utilisé est un système à effet hall connecté à un ordinateur piloté par un logiciel ecopia HMS 3000 ver 3.51.



V.5.1. Technique de caractérisation

La caractérisation par effet Hall [101] nécessite deux mesures distinctes. Une première mesure, où l'échantillon n'est pas soumis au champ magnétique, permet de déterminer la résistivité de l'échantillon. Une seconde mesure, pendant laquelle l'échantillon est soumis à un champ magnétique, donne la constante de Hall. Dans ce travail, la mesure est effectuée selon la méthode de Van Der Pauw [102] qui permet de déterminer la résistivité et la constante de Hall sur un échantillon de forme quelconque, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant.

Au bord de cet échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C et D (figure II.6). Si un courant parcourt l'échantillon de A vers B (I_{AB}) et si la tension est relevée entre C et D (V_{CD}), on définit une résistance :

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (1)$$

De même on définit la résistance :

Chapitre IV-Résultats et discussions

$$R_{BC,DA}=V_{DA}/I_{BC}. \quad (2)$$

A partir de la relation de van der Pauw :

$$\exp(-\pi d \frac{R_{ABCD}}{\rho}) + \exp(-\pi d \frac{R_{BCDA}}{\rho}) = 1 \quad (3)$$

On tire l'expression de ρ :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (4)$$

Où, d : l'épaisseur de l'échantillon ;

f : le facteur de forme qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un abaque (f en fonction de R_{ABCD}/R_{BCDA}) [101].

En pratique, les contacts ne sont ni idéalement ponctuels ni parfaitement à la périphérie de l'échantillon. Pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts, la méthode de Van der Pauw préconise une forme d'échantillon la plus symétrique possible comme un carré avec des contacts aux quatre coins ou encore un trèfle, etc Dans cette condition $f=1$. Dans ce travail, nous utilisons des échantillons de forme circulaire . Afin d'éliminer les dissymétries du montage, on effectue quatre mesures de différence de potentiel (ddp) entre B et D, suivant le sens injecté entre A et C et de l'induction magnétique \vec{B} ($-\vec{B}$). L'inversion du champ magnétique permet d'éliminer la ddp due au mauvais alignement des contacts BD (V_{RC}) ($V_{BD}=0$ pour $B=0$). Quant à l'inversion du courant I, elle permet d'éliminer la ddp due aux effets électromagnétiques autres que l'effet Hall : effet dus au gradient de température qui génère la ddp parasite V_P , qui est indépendante du sens de courant. Si V_H est la tension de Hall, V_{RC} la tension due au décalage des contacts BD et V_P celle des autres effets, on peut écrire algébriquement:

$$\begin{cases} V_{\dot{a}}^- = V_H - V_{RC} - V_P \\ V_{\otimes}^+ = V_H + V_{RC} + V_P \\ V_{\dot{a}}^+ = -V_H + V_{RC} - V_P \\ V_{\otimes}^- = -V_H - V_{RC} + V_P \end{cases} \quad (5)$$

Finalement la tension de Hall s'écrit :

$$V_H = \frac{1}{4} [(V_{\otimes}^+ - V_{\dot{a}}^+) - (V_{\otimes}^- - V_{\dot{a}}^-)] \quad (6)$$

Chapitre IV-Résultats et discussions

Soit :

$$\Delta R_{BDAC} = \frac{V_H}{I} = \frac{R_H B}{e} \quad (7)$$

Connaissant la résistivité, la mesure du coefficient de Hall $R_H = 1/qn$, permet de déduire la valeur de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité. Tout ceci sous réserve qu'il n'y ait qu'un seul type de porteurs de charge, ce qu'on peut considérer comme valable pour un métal.

Le système utilisé pour la caractérisation est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0,5 Tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation (figure IV.14). Ce système permet la mesure des caractéristiques électriques cuivre pur. Ces caractéristiques sont : la résistivité, la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs.

IV.5.2. Caractéristiques électriques

Les propriétés électriques du cuivre sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les circuits électriques, l'électronique.... Parmi les caractéristiques mesurées et que nous allons présentés et discutés, on cite la résistivité, la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: USER NAME:

SAMPLE NAME: COM PORT: TEMP:

I = mA DELAY = [S]

D = [um] B = [T]

Measurement Number = [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-17.556	-7.888	-9.549	-9.793	-9.546
17.544	7.836	9.537	9.775	9.538
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-17.549	-7.892	-9.785	-9.548	-9.788
17.530	7.830	9.781	9.533	9.778

RESULT

Bulk concentration = <input type="text" value="-2.836E+21"/> [/ cm ³]	Sheet Concentration = <input type="text" value="-2.836E+16"/> [/ cm ²]
Mobility = <input type="text" value="4.034E+1"/> [cm ² / Vs]	Conductivity = <input type="text" value="1.833E+4"/> [1/Ω cm]
Resistivity = <input type="text" value="5.456E-5"/> [Ω cm]	Average Hall Coefficient = <input type="text" value="-2.201E-3"/> [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = <input type="text" value="-2.200E-3"/> [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = <input type="text" value="-2.202E-3"/> [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = <input type="text" value="1.220E-2"/> [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = <input type="text" value="4.481E-1"/>

OPERATING	DESCRIPTION

PROGRESS [%]

Figure IV.15. Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.

Chapitre IV-Résultats et discussions

IV.5.2.1. Etude de la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Les résultats obtenus, par le système d'effet Hall, de la résistivité, en faisant varier l'épaisseur de l'échantillon, sont portés au tableau suivant :

Epaisseur e (μm)	Résistivité ρ (Ω, cm)
970	2,91E-04
990	2,52E-04
1030	1,47E-04
1050	9,46E-05

tableau IV.4. Variation de la résistivité en fonction l'épaisseur de l'échantillon

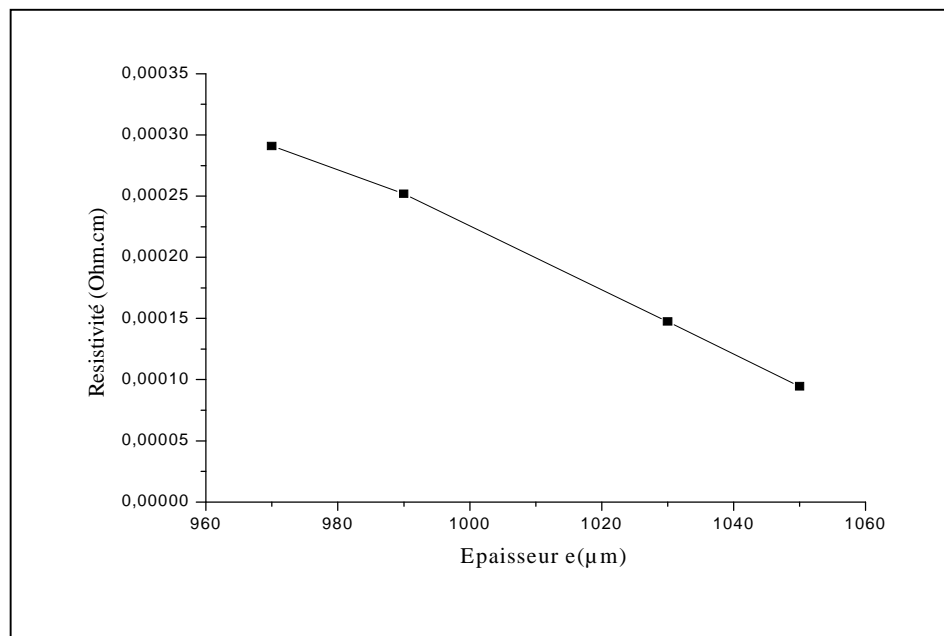


Figure IV.16. Variation de la résistivité en fonction l'épaisseur de l'échantillon

On remarque que, plus l'épaisseur e de l'échantillon augmente, plus la résistivité ρ diminue. Le nombre des électrons influe sur les caractéristiques physiques du cuivre à une surface donnée. Faire varier l'épaisseur, c'est augmenter le nombre des électrons, qui donne une valeur minimum de la résistivité pour une certaine épaisseur (au voisinage de 1035 μm), ce qui correspond à une bonne conductivité électrique.

Chapitre IV-Résultats et discussions

IV.5.2.2. Etude de la variation de la mobilité de Hall en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Les résultats obtenus, par le système d'effet Hall, de la mobilité μ , en faisant varier l'épaisseur de l'échantillon, sont portés au tableau suivant :

Epaisseur e (μm)	Mobilité μ (cm^2/Vs)
970	8,142E+02
990	2,759E+03
1030	2,318E+03
* 1050	8,469E+02

tableau IV.5. Variation de la mobilité en fonction l'épaisseur de l'échantillon

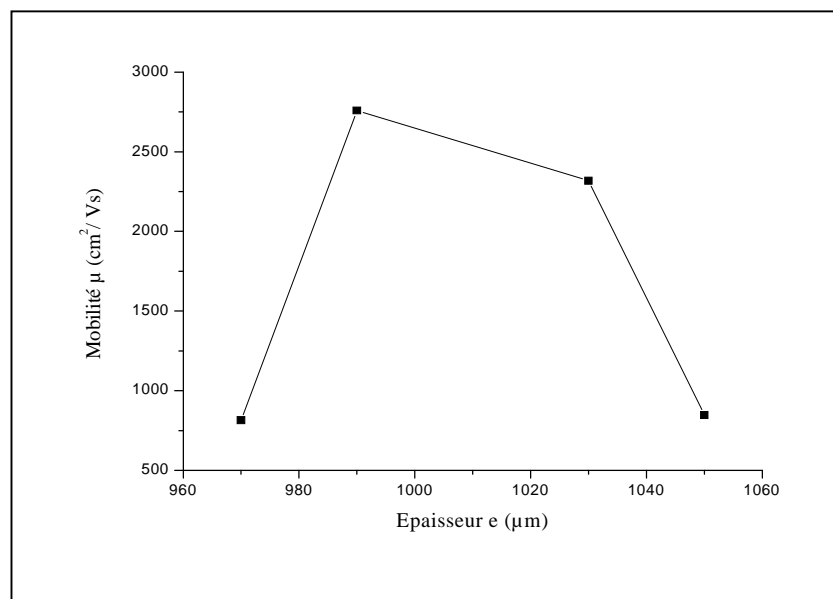


Figure IV.17. Variation de la mobilité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

La mobilité des porteurs de charges (électrons) augmente en fonction de l'épaisseur jusqu'à une certaine valeur (de l'ordre de 990 μm), puis commence à décroître progressivement et atteint une valeur minimale pour une épaisseur de 1050 μm . On peut dire que, varier l'épaisseur d'une manière croissante, c'est augmenter le nombre des électrons qui

Chapitre IV-Résultats et discussions

donne une décroissance de la mobilité au-delà d'une valeur précise de l'épaisseur, où le cuivre acquiert des propriétés conductrices considérables.

IV.5.2.3. Etude de la variation de la concentration des porteurs de charges en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Les résultats obtenus, par le système d'effet Hall, de la concentration des porteurs de charges, en faisant varier l'épaisseur de l'échantillon, sont portés au tableau suivant :

Épaisseur e (μm)	Concentration des porteurs de charges	
	de volume($/\text{cm}^3$)	de surface($/\text{cm}^2$)
970	-2,635E+19	-2,556E+18
990	-8,985E+18	-8,895E+17
1030	1,829E+19	1,884E+18
1050	-7,795E+19	-8,185E+18

tableau IV.6. Variation de la concentration des porteurs de charges en fonction l'épaisseur de l'échantillon

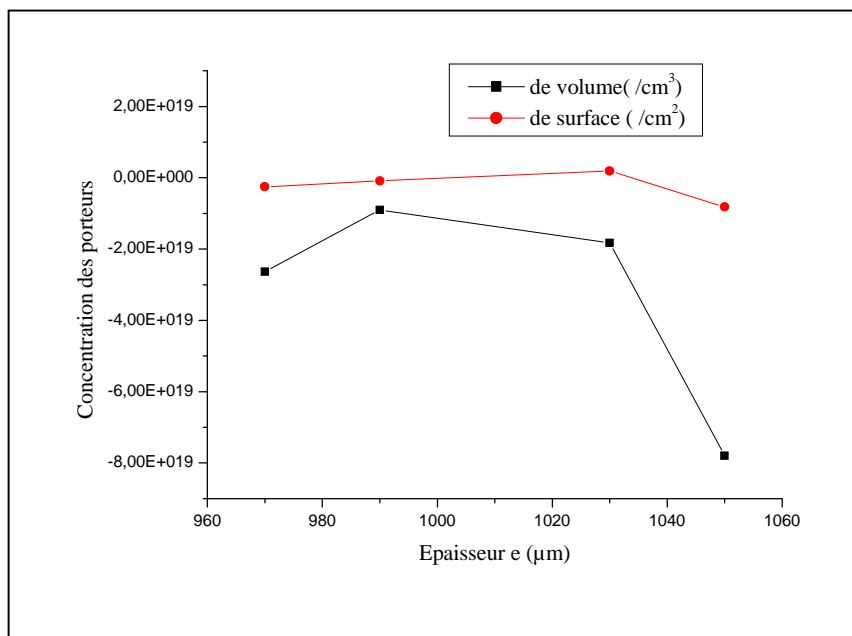


Figure IV.18. Variation de la concentration des porteurs de charges en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Chapitre IV-Résultats et discussions

Un dispositif de Hall peut être un bon capteur magnétique uniquement s'il est fait d'un matériau ayant une faible concentration de porteurs de charge pour une haute mobilité [156].

Le matériau idéal possède une forte mobilité et une faible densité de porteurs ionisés.

On voit ici que la concentration des porteurs de charge (électrons) atteint un maximum ($-8,985E+18$ électrons/cm³) quand la mobilité est progressivement en décroissance, ce qui est en rapport avec la théorie.

Conclusion

CONCLUSION

Notre travail est l'étude du cuivre dans un milieu HNO_3 à 1M en absence et en présence de la cystéine.

Cette étude est composée de deux parties. La première partie est consacrée à l'étude du comportement électrochimique, et l'autre au comportement électrique du cuivre.

On a utilisé deux méthodes électrochimiques : non-stationnaires et stationnaires. Les résultats obtenus par la première technique, nous ont permis de tracer les courbes d'impédance électrochimique à différentes concentrations de l'inhibiteur. Ces courbes font apparaître une ou deux boucles capacitives :

1. La première correspondant au transfert de charge.
2. La deuxième à la relaxation du Cu^{2+} .

La dissolution du cuivre donne deux espèces adsorbées Cu^+ et Cu^{2+} :

- a) Cu^+ selon la réaction : $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+ + 1\text{e}^-$ qui correspond à une étape rapide,
- b) Cu^{2+} qui correspond à l'apparition de la 2ème boucle qui a lieu pour les potentiels suffisamment anodiques.

La cystéine agit comme un inhibiteur mixte, son efficacité est de 88% pour une concentration de 10^{-4} M.

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre obéit à une isotherme de Langmuir.

Pour le comportement électrique, on a mesuré les propriétés électriques en fonction de l'épaisseur de l'échantillon sur lequel a été déposé le film passif.

L'étude a montré que le cuivre acquiert une bonne conductivité électrique pour une épaisseur de 1050 μm . Cette épaisseur renvoie à une concentration de porteurs de charge appropriée.

Pour une très bonne efficacité, il faut avoir les deux conditions réunies :

1. Concentration de la cystéine doit être de 10^{-4} M.
2. L'épaisseur est en rapport avec la surface.

Conclusion

PERSPECTIVE

Dans le but d'utiliser le cuivre dans le milieu HNO_3 1M, cette étude demande d'être approfondie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.A. Quraishi, D. Jamal, *Corrosion* 56 (2000) 156.
- [2] M.A. Migahed, H.M. Mohamed, A.M. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 169.
- [3] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83.
- [4] E.E. Ebenso, *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 58.
- [5] M.A. Quraishi, D. Jamal, *Corrosion* 56 (2000) 983.
- [6] M.A. Quraishi, F.A. Ansari, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 233.
- [7] M.A. Ameer, E. Khamis, G. Al-Senani, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 149.
- [8] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [9] S. Rengamani, S. Muraiidharan, M. Kulandainathan, S. Veuliatkrishna, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1994) 355.
- [10] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion (Nace)*, 48 (1992) 10.
- [11] G. Schmitt, K. Bedbur, *Werkst. Korrw.*, 36 (1985) 273.
- [12] G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, 19(1984) 165.
- [13] M. S. Abdel Aal, A. A. Abdel Wahab et A. El Saied, *Corrosion (Nace)*, 37(1981) 557.
- [14] R. L. Leroy, *Corrosion (Nace)*, 34 (1978) 98.
- [15] I. Vosta, J. Eliasek, P. Khozek. *Corrosion (Nace)*, 32 (1976) 183.
- [16] I. Vosta, J. Eliasek, *Corros. Sci.*, II (1971) 223.
- [17] W. J. Lorenz, *Z. Phys. Chim.*, 65 (1970) 244.
- [18] L. I. Aitorpov, *Corros. Sci.*, 7 (1967) 807.
- [19] P. F. Cox, R. L. Every, O. L. Riggs, *Corrosion (Nace)*, 20 (1964) 299t.
- [20] N. Hackerman, *Corrosion (Nace)*, 18 (1962) 332.
- [21] L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Every, *Corrosion (Nace)*, 18 (1962) 262.
- [22] E. Blongren, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1475.
- [23] H. Kaescher, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 191.
- [24] E. Khamis, *Corrosion* 46 (1990) 476.
- [25] D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steinert, *Corros. Sci.* 28 (1988) 33.
- [26] L.B. Tang, G.N. Mu, G.H. Liu, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2251.
- [27] G. Schmitt, K. Bedbur, *Proceedings of the 9th International Congress on MetalUc Corrosion, Toronto, Canada, 1984, vol. 1,*
- [28] J. M. Saieh, Y. K. Al Haidari, *Buü. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1337.
- [29] P. Markov, C. Roumian, S. Chorbadijev, *Corros. Sci.*, 18 (1978) 103.
- [30] K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, S. El Issami ,

Références Bibliographiques

- Materials Letters 62 (2008) 3325–3327
- [31] EVANS U.R., *J.Franklin Institute* 208 (1929), p.45 cité dans “ROBIN.J, Introduction aux méthodes électrochimiques, Edition MASSON et C (1967), 357 p
- [32] WAGNER .C, TRAUD.W, Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potenzialbildung am Mischel Elektroden, *Z.Elektrochem.* 44 (1938), pp. 391-402.
- [33] FONTANA M., Corrosion Engineering edition, Mc Graw Hill International Edition, New York (1987), 556 p.
- [34] UHLIG H. Corrosion & Corrosion control; Joan Wiley and Sons, INC, NewYork. (1963).
- [35] FONTANNA M; GREEN N. Corrosionengineering. MC graw hill book compary New York. (1967).
- [36] SHREIR L.J. Corrosion newness. Butter & Othsed. Vol1. London. (1977).
- [37] SCULLEY J. The fundamentals of corrosion. Pergamon press. Oxford. (1975).
- [38] Corrosion par piqûre et par crevasse. Eléments sur les mécanismes, appliqués à la sélection et l'utilisation des aciers inoxydables. *Matériaux & Techniques* 99, 81–91 (2011)
- [39] LACOME I; Thèse de doctorat INP Toulous; (1994).
- [40] WALDRIP H.E. Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. *Corrosion*, 1948, vol. 4, pp. 611-618.
- [41] HAMNER NORMAN. E.Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C.Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors.USA: National. Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41
- [42] NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 1965, vol. 4, n°1, pp. 79-80.
- [43] FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N. Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G. MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [44] SCHASCHL E. Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : . In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p. 28-41.
- [45] F.Moran, Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux, Techniques de l'ingénieur, COR 1000.
- [46] I.ICHCHOU, Étude électrochimique de l.inhibition classique ou par des monocouches

Références Bibliographiques

- auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. mémoire de magister 2011.
- [47] LORBEER.P, LORENZ .W.J. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. *Electrochimica Acta*, 1980, vol. 25, pp. 375-381.
- [48] MANSFELD F., KENDIG M.W., LORENZ W. J. Inhibition in Neutral, Aerated Media. *Journal of Electrochemical Society*, 1985, vol 32, pp. 290-296.
- [49] KARMAN F. H, FELHOSI I., KALMAN E., CSERNY I., KOVER L. The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochimica Acta*, 1998, vol. 43, pp. 69-75.
- [50] J.C. Scully, *Corrosion Protection, principes fondamentaux*, MASSON, 121-123, 125,136 (1995).
- [51] H.H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Dunod Paris, 204(1970).
- [52] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion Volume 2, Corrosion Control* , Planta Tree, 10:20, 10:29, 10:56 (1995).
- [53] J.Philibert, A.Vignes, Y.Bréchet, P.Combrade.*Métallurgie Du minerai au matériau 2^e édition* DUNOD, Paris, 2002. p 1050-1052
- [54] A.D. Mercer, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, 1985, p. 729.
- [55] A.Caprani, I.Epelboin, P.Morel, H.Takenouti, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1975, p. 517.
- [56] G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Paris: Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 p. (Traité Mécanique et ingénierie des Matériaux. Alliages métalliques). ISBN 2-7462-0467-3.
- [57] V. Oteino-Alergo, N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schwcinsberg, *Corros. Sci.* 41 (1999) 685.
- [58] H.Y. Tsai, S.C. Sun, S.J. Wang. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2766.
- [59] A. Krishnamoorthy, K. Chanda, S.P. Murarka, G. Ramanath, J. G.-Ryan. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2467.
- [60] C.E. Ho, W.T. Chen, C.R. Kao. *J. Electron. Mater.* 30 (2001) 379.
- [61] M. Pourbaix, N. de Zoubov in M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25 °C*, Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963) 493.
- [62] U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 120.
- [63] A.I. Krosilshchikov, I.V. Dedova, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 16 (1946) 537.
- [64] C.N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* (1947) 694.

Références Bibliographiques

- [65] Ya. V. Dundin, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 21 (1951) 801.
- [66] J.L. de Hauss, Chim. Anal. 34 (1952) 185.
- [67] T.G. Owe Berg, Z. Metallk. 44 (1953) 82.
- [68] Y. Komuro, J. Chem. Soc. Jap. 75 (1954) 255.
- [69] E.A. Travincek, J.H. Weber, J. Phys. Chem. 65 (1961) 235.
- [70] J.R. Withrow, J. Amer. Chem. Soc. 30 (1908) 381.
- [71] A. Rasheed Arain, A.M. Shams El Din, Thermochemica Acta 89 (1985) 171.
- [72] M. Sato, R. Aogaki, Mat. Sci. For. (1998) 289.
- [73] J.W. Turrentine, J. Phys Chem. 10 (1906) 715.
- [74] I.S. Smol'yaninov, Izv. Voronezhsk. Gos. Ped. Inst. 47 (1964) 34.
- [75] S.A. Balezin, G.S. Parfenov, Zhurn. Prikl. Khimii, 26 (8) (1953) 795.
- [76] N.Y. Buben, D.A. Frank-Kamenetskii, Zhurn. Fiz. Khimi, 20 (3) (1946) 225.
- [77] A.G. Repa, L.M. Guzhavina, Zhurn. Prikl. Khimii, 25 (12) 1952) 1277.
- [78] N.N. Milytin, A.I. Shl'tin, Zhurn. Prikl. Khimii, 30 (1) 1957) 58.
- [79] F.M. El-Cheikh, S.A. Khalil, M.A. El-Manguch, A.O. Hadi, Ann. Chim. (Rome) 73 (1-2) (1983) 75.
- [80] H. Demir, Ö. Hûçûk, C. Özmetin, M.M. Kocakerin, Chem. Eng. Proces., 44 (2005) 895.
- [81] K.J. Vetter, Z. Electrochem. 56 (1952) 106.
- [82] E.E. Abd El Aal, Bull. Soc. Chim. Fr. (1990) 198.
- [83] F.M. El-Cheikh, S.A. Khalil, M.A. El-Manguch, A.O. Hadi, J. Chem. Educ. 62 (9) (1985) 71.
- [84] S.Mallik, Ya.M. Gumnitskii, Vestnik L'vovskogo Politekhnikeskogo Instituta 211(1987) 74.
- [85] Drapier, Bull. Soc. Chim. Bel. 22 (1914) 142.
- [86] M. Khodari, M.M. Abou-Krisha, F.H. Assaf, F.M. El-Cheikh, A.A. Hussien, Mater. Chem. Phys. 71 (2001) 279.
- [87] I.S. Smol'yaninov, V.A. Khitrov, Zhurnal Prikladnoi Khimii (Qankt-Peterburg, Russian Federation) 37 (1964) 696.
- [88] E.V. Filimonov, A.I. Schcherbakov, Prot. Met. 37 (2001) 539.
- [89] K. W. Kim, E. H. Lee, I. K. Choi, J. H. Yoo, H. S. Park, J. Radioanalytical Nucl. Chem. 245 (2000) 301.
- [90] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris)1963
- [91] J.Ly, Contribution à la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide. Application à l'extraction de nitrates métalliques par le phosphate de tributyle en milieu nitrique. Thèse de

Références Bibliographiques

- Doctorat. Université Paris VI. 1984.
- [92] M. Lemaire, Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse Nov.96
- [93] F. Lapique, Réduction électrochimique de nitrate ou d'acide nitrique : une synthèse bibliographique. ENSIC . Fév. 1991
- [94] S. Kotrly and L. Sucha, Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. Ellishorwood 1985
- [95] H.J.T. Ellingham, J.Chem.Soc., (1932) 1565
- [96] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie : principes, méthodes et applications Ed. Masson 1983
- [97] P. Viers, Etude et mise au point d'un procédé de production d'oxydes d'azote par réduction électrochimique de l'acide nitrique pour le retraitement des combustibles irradiés. Thèse de doctorat. Université Paris VI. Dec. 1990
- [98] M. Tachon, J.P. Roux, Développement de la partition électrolytique en colonne pulsée Option de base et programme d'expérimentation "SRC" NT 80-06 Oct 1980.
- [99] E. Vialard, Etude des équilibres entre l'acide nitrique et les oxydes d'azote dans la fabrication industrielle de l'acide nitrique. Thèse de Doctorat Université Paris VI. Mars 1979.
- [100] H. Jianyu, Z. Qingxuan, L. Longjun, T. Baosheng, Application of électro-réduction and oxidation technique in reprocessing of nuclear fuels in China. Proceedings of the RECOD'91 Conférence, Sendaï April 14-18 1991), vol. II, p. 698-703.
- [101] V. Yam, S. Retailleau, E. Cassan, "Caractérisation électrique d'un matériau semiconducteur par effet Hall", Université Paris-Sud-11, PMIPS.
- [102] L. J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", Philips Research Reports, **20**, n° 8, 1, (1958).
- [103] Papavinsam. S, Revie. R, Attard. M, Demoz. A, Sun. H, Donini. J, Michaelian. K. Laboratory methodologies for corrosion inhibitor selection. Materials performance, pp.58-60. (2000).
- [104] Webstar. S, Harrop. D, McMahan. A, Patridge. G. Corrosion inhibitors selection for oilfield pipelines. Corrosion NQCEm pp.1. (1999).
- [105] Garcia C, Etude de l'action d'un additif phosphore sur l'entartrage et la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal. Thèse de doctorat. Univ Paris. (2000).
- [106] Scully. J. Corrosion, Protection, Principes fondamentaux. Ed. Masson Paris. (1994).

Références Bibliographiques

- [107] Bard A, Faulkner R.L. Electrochimie, principes, méthodes et applications. Ed. Masson. Paris, 1983.
- [108] Rossiter W. B., Hamilton F. J., Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol.2, New-York: John Wiley & sons, Inc, pp.904 (1986). ISBN: 0-471-08027-6 (vol.2).
- [109] M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., vol 104, pp.56. (1957).
- [110] B.TALHI, Étude de caractère de la dissolution d'aciers 13% et 17% de chrome. Conditions chimiques et électrochimiques dans les zones confinées. Thèse de Doctorat. Uni. Annaba. 2002.
- [111] Epelboin I, Wiart R, Journal de chimie physique, vol **70**, N°4, p.589. (1973).
- [112] Epelboin I, Gablielli C, Keddou M, vol **15**, Corrosion Sci, p.155. (1975).
- [113] Epelboin I, Keddou M, J. Electrochim. Acta, vol **117**, N°8, p, 1052. (1970).
- [114] R. Pollard, J.S. Newman, Electrochim. Acta. Vol.25, p.315. (1980).
- [115] Manov S. Nouvelle classe de composés organiques chélatants: propriétés inhibitrices et traitements de surface du Zinc pour la protection contre la corrosion. Thèse INP de Toulouse, 2000.
- [116] F.Mansfeld, Corrosion NACE, Vol.37, N°5, 1981.
- [117] Bentiss F. Traisnel M.Lagrenée M. Corrosion Sci., vol **42**, p.127, (2000).
- [118] Aramaki K. Nichikara H. Electrochem. Soc. Vol **134m** p.1059. (1987).
- [119] Feng Y., K.S., Teo, w-k., tan, K-l. and Hsieh, A.k. Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions, various pH values. Corrosion Sc **53**, N°5, pp.389-395. (1997).
- [120] Palit, A. and Pehkonen, S. O. Copper corrosion in distribution systems: Evaluation of a homogeneous Cu₂O film and a natural corrosion scale as corrosion inhibitors. Corrosion Science **42**, N°10, pp.1669-1851. (2000).
- [121] Cicileo G.P, Rosales B.M, Varela F.E and Vilche and J.R. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion. Corrosion Science **41m** N°7, pp. 1231-1463.
- [122] Landolt, D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 12^{ème} Ed. p, 489. (1993).
- [123] E.L.Din-Stirbu, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage. Thèse de Doctorat. Uni. Pitesti, Roumanie, pp. 40-42.2005.
- [124] Bard A, Faulkner R.L. Electrochimie, principes, méthodes et applications. Ed. Masson. Paris, 1983.
- [125] Laachacha., Aouil M. Srhibia., Ben Bachir A. Corrosion inhibition by various azoles. J.

Références Bibliographiques

- Chim.phys., vol 89.N°10, pp.2011-2017. (1992).
- [126] Jorcin.J.B. Institut National Polytechnique de Toulouse. Thèse de doctorat. 2007.
- [127] Takenouti H. Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques. **In:** B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery. Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, pp.123-145. ISBN 2-88074-543-8. (2004).
- [128] Es-Salah K., Keddou M., Rahmouni K., Shrir A., Takenouti H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2771-2778.
- [129] Schiller C. A., Strunz W. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. *Electrochimica Acta*, vol.46, pp. 3619-3625. (2001).
- [130] Diguët L. Protection contre la corrosion par des revêtements fluorés. Etude par voie électrochimique. Thèse de doctorat. Paris: Université VI, p.250. (1996).
- [131] A.S. Fouda *, H.A. Wahed, Corrosion inhibition of copper in HNO₃ solution using thiophene and its derivatives; Department of Chemistry, Faculty of Science, El-Mansoura University, El-Mansoura 35516, Egypt Received 16 December 2010; accepted 14 February 2011
- [132] K. F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochim. Acta*. 49 (2004) 485-495
- [133] E. M. Shérif, S.-M. Park. *Electrochimica Acta* 51 (2006)4665-4673.
- [134] V. Lakshminarayann, R. Kannan, S. R. Rajagopalan, *J. Electroanal.* 364 (1994)79.
- [135] F. Zucchi, G. Trabanelli et M. Fonsati, *Corros. Sci.*, 38(1996)2019-2029.
- [136] F.Zucchi,G.Trabanelli, G.Brunors, *Corros.Sci.*33(1992)1135.
- [137] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, *Corros. Sci.*38 (1996) 2019.
- [138] F. Zucchi, G. Trabanelli, N. Allagia, *ACH-Models Chem.* 132 (1995) 579.
- [139] O.E. Barcia, O.R.Mattos, *electrochem. Acta*, 35.1601(1990).
- [140] H.Saifi, M.Bernard, S.Joiret, K.Rahmouni, B.Talhi, *Materials Chem and Phys.*6 (2009).
- [141] Houyi, Ma, Shenhoo. Chen, Bingsheng. Yin. Shiyong Zhao, Xiqngaiq.Nliu. *Corros. Sc* 45.pp 870. (2002).
- [142] Mohammed a.Amin, k.F.Khaled, *Corros.Sc* 52.1194-1204. (2010).
- [143] G.Quartarone, M.Battilana, L.Bonaldo, T.Ttortato. *Corros. Sc.* 50. 3467-3474 (2008).
- [144] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Japan Soc. Corros. Engng.* 27. 573 (1978).
- [145] L.Larabi, O. Benali S.M. Mekelleche, Y. Harek, *App. Surface. Sci* xxx(2006) xxx.
- [146] S.A. Abd El- Maksoud, *Electrochim. Acta*. 49 (2004) 4205-4212.

Références Bibliographiques

- [147] M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, R. Salghi, S. Kertit, *App. Surface. Sci* xxx (2005)xxx
- [148] M. Scendo. *Corros. Sci.* 47(2005) 2778-2791.
- [149] K. F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 485-495
- [150] J.M.Bastidas, P.Pinilla, E.Cano, J.L.Polo, S.Miguel.*Corros.Sci*45 (2003)427- 449.
- [151] S. El-Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi, S. Kertit, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2002, 27(4) pp. 63-72.
- [152] N. K. Allam, *App. Surface. Sci.* 253 (2007) 4570-4577.
- [153] F.M. Donahue, K.Nobe, *J.Electrochim. Soc.*112. 886 (1965).
- [154] E.Kamis, F.elluci, R.M.Latanision, E.S.H.El-ashry, *corros* 47. 677.(1991).
- [155] A.Popova, E.Sokolova, S.Raicheva, M.Christov, *corros. Sci* 45. 33(2003).
- [156] R.S .Popovic, *Hall Effect Devices* ,Second Edition, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL) chap5, 2004

Remerciements

REMERCIEMENTS

Je voudrais en premier lieu exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de mémoire, Professeur ABDELAZIZ HIMOUR, pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a apportés au cours de la réalisation de ce travail. Ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements, sa gratitude et sa générosité ont constitué pour moi un apport très important.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à Monsieur le Professeur MOUSSA ZAHZOUH, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de soutenance.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés aussi à Madame le Professeur SIHEM ABDERRAHMANE, pour son chaleureux accueil au sein de son laboratoire, ces encouragements quotidiens, sa disponibilité et aussi pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de jurer ce mémoire.

J'adresse toute ma reconnaissance à monsieur HACENE CHADLI, Professeur à l'université Badji Mokhtar -Annaba, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur OMAR ASSALA, Maître de conférences à l'université de Annaba, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

Je remercie plus particulièrement Mr RABAH REHAMNIA, Professeur, au Département de Chimie de l'Université Badji Mokhtar–Annaba, pour sa grande amabilité et son assistance dans la réalisation des essais électrochimiques effectués dans son laboratoire.

Je tiens à remercier plus particulièrement Mr BOUZID HADJOUJJA, Professeur, au Département de physique de l'Université Badji Mokhtar –Annaba, pour sa grande amabilité et son assistance dans la réalisation des caractéristiques électriques effectuées dans son laboratoire.

Je voudrais ici remercier Monsieur RACHID MERDES, Professeur de l'université 08 Mai 1945–Guelma, pour son aide et son assistance durant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tous mes professeurs du département de Métallurgie de l'Université Badji Mokhtar–Annaba, pour leur grande générosité et leur assistance durant mes études.

Je voudrais ici remercier mesdames Amel Seddik , Sihem Ouchenane et Amel Gharbi, doctorantes, au Laboratoire de l'Ingénierie des Surfaces (L.I.S) pour leur participation de près ou de loin dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie sincèrement tous mes collègues du Laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux (LMGM), ainsi que Kamel, Noureddine, Mohamed Atoui, Mohamed Dehimi et autre.

Remerciements

Je remercie également tous mes collègues de travail et je remercie évidemment tous mes amis surtout Bachir Saidia, qui m'ont encouragé à poursuivre mes études.

Enfin, merci à toute ma famille pour leurs encouragements et particulièrement à mon père et ma mère qui m'ont transmis l'ambition nécessaire à la réussite d'un tel projet. Un merci tout spécial à ma femme, sans qui je n'aurais pu mener ce projet à terme, je voudrais lui dire merci. Merci pour ton optimisme, ta patience, ton écoute, ton aide et ta disponibilité pendant tout ce temps et pour la suite....

DÉDICACE

*Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et de
fidélité, je dédie ce présent mémoire:*

*Aux deux êtres les plus précieux et plus chères au
monde:*

*Mon **PERE** et ma **MERE** que dieu les protège*

*A ma chère et adorable **FEMME***

*A mes aimables **ENFANTS***

*A mes chères **FREERES***

*A mes chères **SŒURS***

A tous ceux que j'aime

