



HAL
open science

SolGelElec : Optimisation par étude électrochimique et physico-chimique d'inhibiteurs de corrosion innovants appliqués en conditions atmosphériques sur des alliages cuivreux

Jorge Julien

► To cite this version:

Jorge Julien. SolGelElec : Optimisation par étude électrochimique et physico-chimique d'inhibiteurs de corrosion innovants appliqués en conditions atmosphériques sur des alliages cuivreux. UPEC UP12 - Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Paris 12. 2023. hal-04920455

HAL Id: hal-04920455

<https://hal.science/hal-04920455v1>

Submitted on 30 Jan 2025

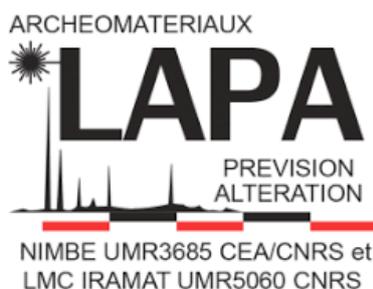
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Public Domain

MASTER MAN : Matériaux Avancés et Nanomatériaux

Optimisation par étude
électrochimique et physico-chimique
d'inhibiteurs de corrosion innovants
appliqués en conditions atmosphériques
sur des alliages cuivreux



JORGE Julien

01/03/2023 - 31/07/2023

Responsables : NEFF Delphine, LAIK Barbara

Remerciements

Ce stage s'est déroulé à l'ICMPE et au CEA Saclay, je remercie donc Daniel GRANDE et Michel BEDOUCHA pour m'avoir donné la possibilité d'y effectuer mon stage de fin d'études.

Je voudrais grandement remercier mes encadrantes Delphine NEFF et Barbara LAIK pour leurs conseils, leur écoute et leur temps qu'elles m'ont accordé pour l'écriture de mon mémoire de stage. Elles m'ont permis de découvrir le monde de la recherche et d'améliorer mon expression écrite et orale.

Je remercie également l'équipe du Laboratoire Archéomatériaux et Prévission de l'Altération et celle de Conception d'Alliages et Microstructures pour leur chaleureux accueil et leur gentillesse.

Je voudrais remercier plus particulièrement Mathias CLEMENT pour avoir pris le temps de m'apporter son aide lors de mes manipulations, Alexandre DISSER et Ivan COTREBIL pour leur formation sur la microscopie optique, Jean-Paul GALLIEN pour avoir répondu à mes questions concernant la salle de chimie et Eddy FOY pour avoir confectionné un porte échantillon qui m'a permis de ne pas perdre mes empreintes digitales lors du polissage de mes échantillons.

Je tiens également à remercier mes camarades stagiaires et les doctorants avec qui j'ai partagé de bons moments.

Enfin, je tiens à remercier mes proches pour m'avoir soutenu et aidé pendant l'écriture.

Introduction	4
I/ La corrosion et ses inhibiteurs	6
1) La corrosion en milieu atmosphérique : définition et réactions électrochimiques	6
2) Les inhibiteurs de corrosion organiques	9
a) Le benzotriazole (BTA)	10
b) L'acide octanoïque (HC8) et l'acide décanoïque (HC10)	11
3) Enjeux et problématiques	13
II/ Méthodologie	15
1) Le corpus étudié	15
2) Processus de simulation de la corrosion	16
a) Vieillissement par bain chimique	16
b) Vieillissement électrochimique	17
3) Traitement par les composés inhibiteurs	18
4) Caractérisation de surface	19
a) Observation en microscopie optique	19
b) Analyse par micro-spectroscopie Raman	20
c) Évaluation de l'hydrophobicité	21
5) Caractérisation électrochimique :	22
III/ Résultats	24
1) Cuivre pur non vieilli-traité	24
2) Bronze et laiton non vieillis et traités	28
3) Cuivre vieilli par électrochimie et traité par les trois inhibiteurs	29
IV/ DISCUSSION	35
V/ CONCLUSION ET PERSPECTIVES	37
VI/ BIBLIOGRAPHIE	38
VII/ ANNEXES	40

Introduction

Le cuivre et ses alliages font parties de l'histoire de l'humanité. Ce métal est le premier à être travaillé par l'Humain. Au début, il était utilisé pour faire des objets simples tels que des marmites ou des outils, puis, au fur et à mesure, les techniques se sont développées et l'utilisation du cuivre est devenue de plus en plus complexe. De nos jours, il est utilisé en grande partie dans l'ingénierie pour ses propriétés de conductivité. Du fait de sa découverte précoce, il occupe une place importante dans le domaine du patrimoine, notamment dans la statuaire ou l'élaboration d'objets esthétiques. C'est pourquoi il est important de comprendre comment il se dégrade au cours du temps et comment nous pouvons le protéger.

En effet, au cours de sa vie, un objet subit de l'altération entraînant un ou plusieurs processus de vieillissement physico-chimiques des matériaux qui le composent. En conditions atmosphériques, ces phénomènes sont régis directement par l'interaction entre le matériau et son environnement. Ses propriétés et celles du milieu d'exposition influencent nettement la cinétique de l'altération. Le cuivre métallique, pur ou allié, se corrode en réagissant électrochimiquement avec l'eau et l'oxygène ; il y a alors la précipitation d'une nouvelle phase : la couche de produits de corrosion, appelée également *patina* dans le domaine du patrimoine, entraînant ainsi un changement de couleur vers le vert. Ainsi, du fait des phénomènes de corrosion, le matériau subit des dégradations physiques et esthétiques. Cependant, dans le domaine du patrimoine, la conservation et la protection de la couche de produits de corrosion est importante, que ce soit pour l'aspect esthétique ou pour la préservation du métal restant.

La question de la protection des objets patrimoniaux en utilisant des inhibiteurs date des années 1920 avec la première utilisation de tanins pour protéger des objets ferreux. Ensuite, l'utilisation du benzotriazole (BTAH) et de ses dérivés se développe durant les années 60, particulièrement pour la protection des alliages cuivreux. Cependant, ces inhibiteurs peuvent être toxiques et/ou cancérigènes. C'est pourquoi, de nos jours, de nouveaux traitements sont recherchés et l'une des pistes est l'utilisation de carboxylates à caractère hydrophobe. Ils sont favorisés car ce sont des traitements dits *verts*, à savoir non nocifs pour l'environnement ou l'utilisateur. Dans ce rapport, nous nous concentrons sur l'utilisation de l'acide décanoïque (HC10) et de l'acide octanoïque (HC8). Nous pourrions alors comparer leurs performances avec celles du benzotriazole. Ils sont tous les trois appliqués sur trois nuances de cuivre : un cuivre pur (Cu), un laiton composé de 15 % massique de zinc (CuZn15) et un bronze composé de 6 % massique d'étain (CuSn6). L'objectif est de comprendre les mécanismes d'interaction existants entre la surface du métal et les différents inhibiteurs choisis. Afin de se rapprocher au mieux des objets

du patrimoine qu'il est nécessaire de préserver tout en protégeant la couche de produits de corrosion car elle fait partie de l'histoire de cet objet, certains échantillons sont vieillis artificiellement.

Trois séries d'état de surface différentes ont été étudiées pour chacune des nuances. La première série correspond au métal nu, recouvert d'une couche d'oxyde natif formée spontanément au contact de l'air. Les deux séries suivantes correspondent à un état de surface comportant une couche de produits de corrosion artificiellement formée afin de comprendre l'interaction couche/ inhibiteur. Deux méthodes de vieillissement artificiel ont été testées : l'une correspond à un vieillissement par voie chimique et la seconde à un vieillissement par voie électrochimique.

Les travaux accomplis reposent sur une méthode de comparaison à l'aide de la caractérisation des échantillons obtenus. L'utilisation de diverses techniques d'analyses physico-chimiques permettent une caractérisation à l'échelle macro et microscopique. Ils sont la continuité des études faites par Erika Ferrari [1] et Silvia Lob [2] sur les inhibiteurs de corrosion du cuivre dans le cadre du patrimoine. De manière complémentaire, les méthodes de caractérisations électrochimiques ont été introduites dans le cadre de ce stage. Elles ont permis alors d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de protection de métaux du patrimoine corrodés et de mieux évaluer l'efficacité de ces inhibiteurs.

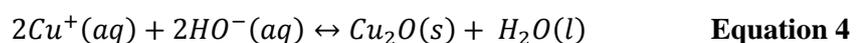
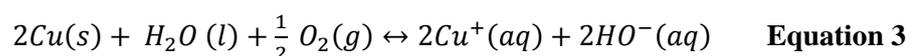
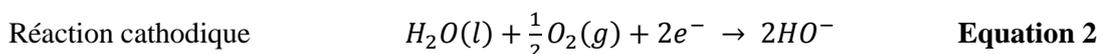
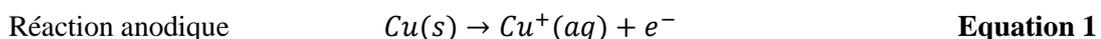
Ce rapport se divise en quatre parties : la première permet de comprendre le phénomène de corrosion et ses inhibiteurs en introduisant la problématique de l'étude. La deuxième met en avant la méthodologie des expériences et des caractérisations. Ensuite, dans la troisième partie les résultats sont présentés. Finalement, la dernière partie est l'interprétation et la discussion de ces résultats.

I/ La corrosion et ses inhibiteurs

1) La corrosion en milieu atmosphérique : définition et réactions électrochimiques

D'après l'encyclopédie Larousse, la corrosion est la « dégradation d'un matériau sous l'action du milieu ambiant et par un processus autre que mécanique ». Ainsi, le matériau, ici le cuivre, subit une altération causée par son environnement, engendrant des réactions électrochimiques et chimiques, ce qui occasionne une perte de métal et la précipitation de produits de corrosion. La compréhension de ce phénomène est donc nécessaire pour la protection des objets ou des structures formées de cuivre. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été réalisés sur ce sujet.

Dans le domaine du patrimoine, le cuivre et ses nuances sont souvent utilisés pour des objets d'art ou de décoration tels que des statues, des ornements ou des bijoux, mais aussi pour le quotidien avec la production, entre autres, d'outils ou de chaudrons. Ils sont alors en contact direct avec le milieu atmosphérique. Des phénomènes combinant réactions électrochimiques et chimiques se produisent. Le cuivre oxydé peut réagir chimiquement pour former des complexes ou des précipités. Ainsi, FitzGerald et al. [3] & [4] et Morcillo et al. [5] publient, qu'après quelques jours d'exposition en milieu atmosphérique, il se forme une couche de cuprite (Cu_2O) brune sur la surface du métal nu. Cet oxyde de cuivre (I) résulte de l'oxydation du matériau par le dioxygène présent dans l'air. L'eau, présente dans l'atmosphère, joue alors le rôle d'électrolyte. Le mécanisme conduisant à Cu_2O peut être résumé grâce aux réactions suivantes :



La cuprite est difficilement soluble dans l'eau et engendre une couche dense à la surface du métal. Cette dernière contrôle la diffusion des ions Cu^+ du métal vers l'électrolyte. Cependant, cette migration est restreinte par l'existence de lacunes cationiques V_{Cu^+} créées entre la couche d'oxyde et l'électrolyte. La Figure 1 schématise ce phénomène. De part cette couche qui ne cesse de croître, le cuivre est protégé, car la vitesse du transport ionique diminue, ralentissant ainsi les processus de corrosion. Cela semble lié au caractère semi-conducteur de cette phase. Cette information est notamment mise en avant par les travaux de North et Prior démontrant le comportement résistant ohmique des couches de cuprite [6]. Quant aux travaux de Fitzgerald et al. [4], ils indiquent que cette couche se stabilise et atteint une épaisseur maximum d'environ 5 μm au bout d'une vingtaine d'années.

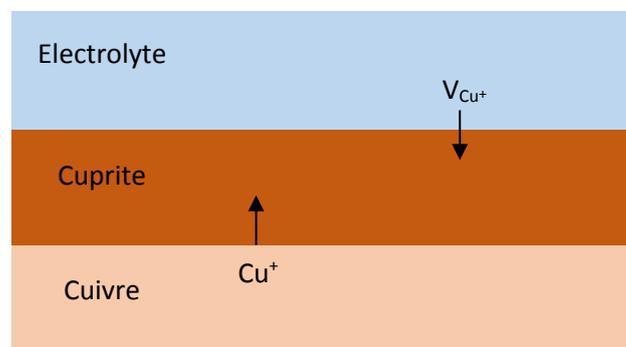


Figure 1: Schéma de croissance de la cuprite par la diffusion des ions Cu^+ dans cette couche (modifié à partir de FitzGerald et al. [4])

D'après le diagramme de Pourbaix présenté sur la Figure 2, la cuprite est stable dans des milieux neutres à basiques, mais peut-être dissoute en conditions acides.

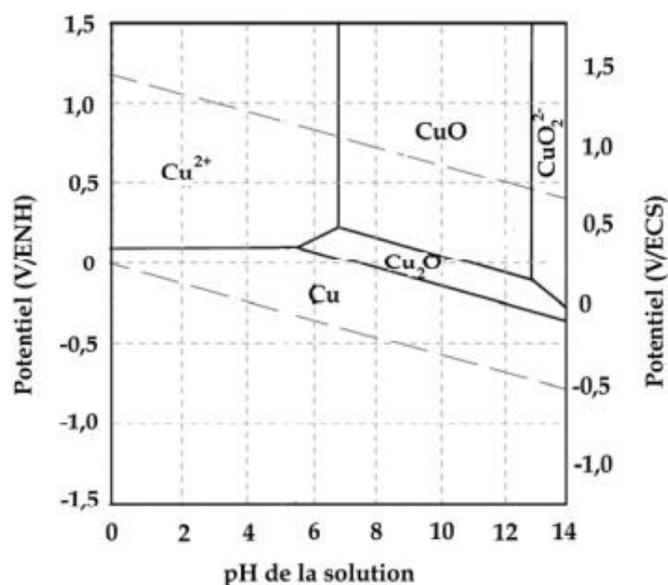
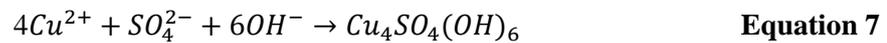
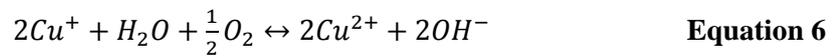
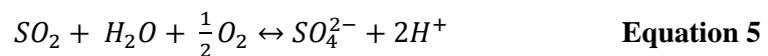


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix du Cu à 25°C (d'après [Pourbaix, 1975])

Ce processus est facilité par les polluants atmosphériques dont les plus nocifs sont, pour le cuivre, le dioxyde de soufre et le dioxyde d'azote, rendant l'électrolyte plus acide. C'est pourquoi lors du développement de l'utilisation des combustibles fossiles, la corrosion a subi une réelle augmentation. Cela s'est ensuite réduit par la limitation d'émission de SO_2 dans les années 1980 [7] [8] [9]. De plus, la présence d'espèces oxydantes dans l'électrolyte aqueux peut altérer et modifier la couche externe de produits de corrosion. Par exemple, nous pouvons citer les travaux de Graedel et al. [10] qui affirment que ces ions cuivriques peuvent réagir avec les chlorures d'aérosols marins favorisant ainsi la formation de clinoatacamite $Cu_2Cl(OH)_3$. La couche de produits de corrosion externe dépend donc de l'environnement où se trouve le matériau.

Du fait de sa présence couramment observée, le dioxyde de soufre est le plus susceptible d'impacter le cuivre et sa couche de cuprite. Il y a alors une oxydation du SO_2 en acide sulfurique et l'oxydation du Cu^+ en Cu^{2+} qui sont provoquées par l'eau oxygénée du cuivre corrodé. Finalement, la création d'une nouvelle phase minérale, la brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$ se fait par l'association des ions SO_4^{2-} et les ions Cu^{2+} .



La brochantite recouvre la couche de cuprite créant alors une seconde couche de produits corrosion à la surface du métal, plus épaisse et plus poreuse. Elle est à l'origine de la couleur verte, caractéristique de la couche de produits de corrosion.

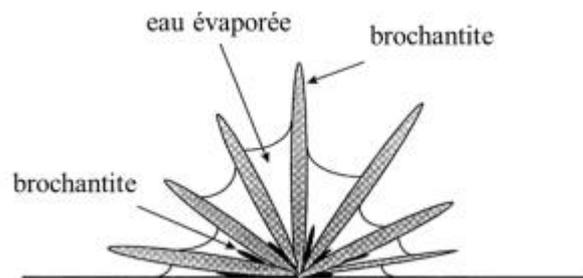


Figure 3 : Schéma d'un agrégat de brochantite sur une couche interne de cuprite [2]

La couche de brochantite est plus facilement dissoute par les pluies acides causant ainsi des phénomènes de dissolution, entraînant par la suite des phénomènes d'érosion. Ces réactions peuvent endommager le matériau, c'est pourquoi il est nécessaire d'y appliquer des traitements afin d'inhiber ou de limiter le processus de corrosion.

2) Les inhibiteurs de corrosion organiques

Il existe de nombreux traitements de protection ayant pour objectif principal de protéger les objets métalliques du patrimoine. Dans le domaine industriel, ils sont souvent appliqués directement sur le métal nu. À l'inverse, dans le secteur du patrimoine culturel, notamment pour les statues en cuivre et ses dérivés, ces traitements sont appliqués sur un métal corrodé. D'après la nomenclature ISO 8044 de 2020 [11], un inhibiteur de corrosion est une « substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion, sans changer notablement la concentration en agent corrosif ». Ces composés, selon leur nature chimique, réagissent de différentes manières au contact avec le métal. Il peut y avoir des réactions d'adsorption à la surface du matériau traité ou la création d'un précipité minimisant les variations des caractéristiques physico-chimiques du socle. Ils doivent toutefois répondre à un certain nombre de fonctions essentielles :

- diminuer la vitesse de corrosion du matériau tout en conservant ses caractéristiques ;
- garder sa stabilité en présence des autres éléments et des températures du milieu ;
- être en accord avec les normes de non-toxicité tout en étant efficace à une faible concentration.

En 1986, Lorenz et Mansfeld [12] mettent en avant qu'il existe deux grandes catégories d'inhibiteurs de corrosion qui dépendent de leur mode d'interaction avec le matériau traité. D'une part, les inhibiteurs d'interphase forment un réseau tridimensionnel poreux en se plaçant dans les produits de corrosion ce qui permet de créer une barrière limitant le déplacement d'espèces. D'autre part, les inhibiteurs interfaciaux forment une couche bidimensionnelle réactive, ou non, avec le métal, ayant un impact sur les réactions de corrosion. Ils agissent notamment sur les cinétiques des réactions électrochimiques, car ils s'adsorbent chimiquement ou physiquement sur les sites anodiques du métal ou cathodiques de l'oxygène / eau. Les inhibiteurs utilisés réagissent de manières différentes avec le matériau à cause de leurs différentes fonctions chimiques. Les interactions sont spécifiques, l'efficacité dépend donc des propriétés mécaniques et de la réactivité de la couche passive formée. Lors de cette étude, trois inhibiteurs différents ont été utilisés pour mieux comprendre leur mécanisme de protection du cuivre, du bronze et du laiton.

a) Le benzotriazole (BTA)

Les azoles possèdent un cycle à 5 atomes qui contient au moins un azote comme hétéroatome. L'azote agit alors comme un centre d'adsorption et se coordonne sur les ions métalliques. Cela est rendu possible grâce aux paires ou à la paire d'électrons de l'azote. Depuis plus de 50 ans, le benzotriazole ($C_6H_5N_3$) (Figure 4) est de loin l'inhibiteur le plus étudié et le plus utilisé pour la protection des objets métalliques. En fonction de l'état de la couche métallique, il s'adsorbe de différentes manières. En effet, si le métal est nu et ne présente aucune couche de produits de corrosion, il se lie spécifiquement sur les zones anodiques modifiant ainsi la cinétique d'oxydation du métal. Dans le cas où il y a la présence d'une couche de cuprite en surface, il s'adsorbe en surface de cette couche créant une barrière protectrice intégrée au système corrodé.

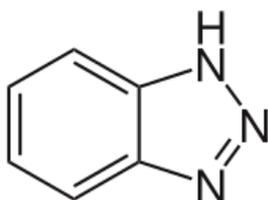


Figure 4 : Structure chimique de la molécule de benzotriazole

Les travaux de Finšgar & Milošev parus en 2010 [13] mettent en avant les différents modèles d'interaction entre le BTA et la couche de produits de corrosion. Ils font un regroupement d'informations mettant en lien divers travaux qui ont été réalisés. Cotton précise le rôle des doublets non-liants des atomes d'azote. Rubim et al. expliquent, en 1989, qu'il y a ensuite formation d'un complexe cuivreux polymérique de formule générale $Cu(BTA)_n$. Cela est dû à la création de liaisons chimiques entre les atomes d'azote et de cuivre (Figure 5) :

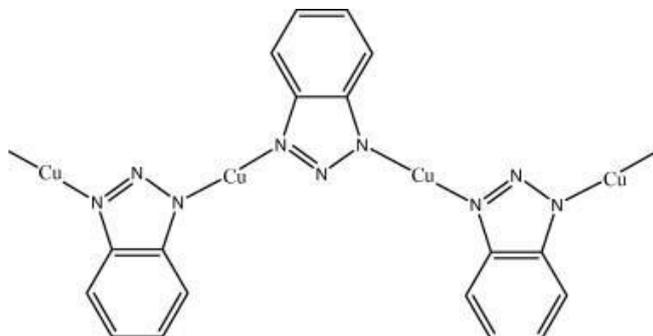


Figure 5 : Structure chimique du complexe cuivreux Cu(I)-BTA (proposé par Rubim et al. [13])

Il existe diverses réactions pour décrire ce phénomène. Elles dépendent de plusieurs facteurs comme le pH, le temps d'immersion ou la température par exemple. Pour former le complexe Cu(I)-BTA sur un cuivre sans couche de corrosion, il est nécessaire d'effectuer une première étape d'oxydation du métal grâce à un oxydant qui se trouve dans l'environnement. Concernant le métal corrodé, il peut avoir la formation de réseaux polymériques tridimensionnels entre ces complexes cuivreux.

Malgré la réelle efficacité du BTA, cet inhibiteur présente un problème important : sa toxicité. De nombreux risques concernant l'environnement ou les utilisateurs ont été découverts à l'aide de différentes études qui se sont intéressées à ce sujet [14] [15] [16]. Il présente un danger en cas de contact, d'inhalation et d'ingestion, mais est aussi potentiellement cancérigène. Il y a alors une solide motivation pour trouver un substitut en développant de nouveaux traitements non-toxiques et plus respectueux de l'environnement.

b) L'acide octanoïque (HC8) et l'acide décanoïque (HC10)

L'acide octanoïque $C_8H_{16}O_2$ et l'acide décanoïque $C_{10}H_{20}O_2$ (Figure 6), abrégés respectivement HC8 et HC10, sont des dérivés d'acide carboxylique saturé. Ils sont présents dans diverses huiles végétales (huile de palme, tournesol, colza ...) et ont un caractère hydrophile et hydrophobe. La tête acide joue le rôle de fonction polaire alors que la chaîne aliphatique est apolaire. Ces composés possèdent alors des propriétés tensioactives très intéressantes pour une utilisation en tant que revêtement. L'eau ne rentre pas directement en contact avec la surface du métal. Dans le secteur de l'industrie, les carboxylates sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion du fer dans les circuits de refroidissement par exemple, depuis les années 1980. Depuis la découverte de la toxicité du BTA, ils sont ciblés pour éventuellement être la solution à notre problème. Ils sont alors étudiés afin d'être utilisés comme nouveaux traitements de protection non cancérigènes et non-toxiques.

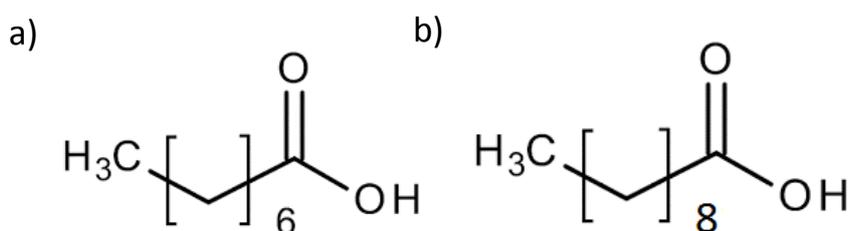


Figure 6 : Structure chimique de l'acide octanoïque (a) et de l'acide décanoïque (b)

Le principe de la protection de ces inhibiteurs repose sur la création de liaisons chimiques entre les inhibiteurs et le métal par des échanges d'électrons entre le centre actif de l'inhibiteur et le métal. Il y a alors une réorganisation structurale formant ainsi des complexes organométalliques. Ces complexes vont jouer un double rôle, car ils permettent de ralentir la migration des ions vers l'interface entre la couche de produits et le milieu extérieur, mais aussi, de limiter la pénétration de l'électrolyte aqueux grâce à leurs propriétés tensioactives.

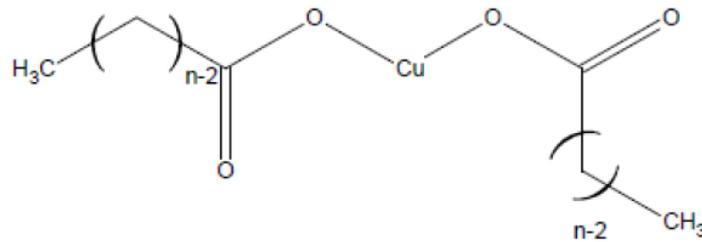
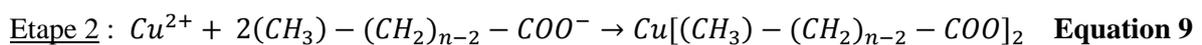
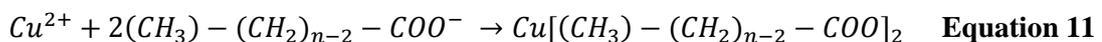
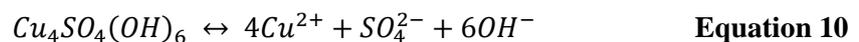


Figure 7 : Structure chimique des carboxylates de cuivre [2]

Concernant les cuivres nus, la protection doit se faire en deux étapes. En effet, il est nécessaire de faire une oxydation par le dioxygène de l'air ou un agent oxydant. Ensuite, les cations Cu^{2+} réagissent avec les anions carboxylates formant le carboxylate de cuivre.



Pour ce qui est du cas de la protection des cuivres ou des alliages cuivreux corrodés, la réaction se fait en une seule étape. Il semblerait que la création des savons métalliques se fasse plus rapidement que pour le métal nu, d'après les quelques recherches effectuées [17]. L'oxydation n'étant pas nécessaire, la dissolution des phases de brochantite se fait directement.



3) Enjeux et problématiques

La protection du cuivre et ses alliages, les bronzes et les laitons, est un point crucial pour le patrimoine. Il est nécessaire de protéger la couleur et le métal restant des objets altérés sur plusieurs dizaines ou centaines d'années. Comme précisé en introduction, ce rapport est dans la continuité des études d'Erika Ferrari [1] et Silvia Lob [2] tout en apportant des méthodes de caractérisation électrochimique pour qualifier les inhibiteurs présentés plus tôt, le BTA, le HC8 et le HC10.

Jusqu'à maintenant peu de travaux ont été réalisés sur des échantillons vieillis. En effet, dans le domaine de l'industrie, les métaux utilisés ne possèdent pas de couche de vieillissement en surface, donc l'objectif de ce secteur est de protéger une surface sans produits de corrosion. Or, ceci n'est pas le cas pour les objets du patrimoine. La première difficulté de ce stage est de parvenir à créer une couche de vieillissement artificielle pour être le plus en adéquation avec la réalité. Il est nécessaire que cette couche se dépose en surface et qu'elle interagisse avec le métal pour qu'elle ne se détache pas lors de la phase de rinçage ou de traitement. La seconde difficulté est de qualifier et caractériser cette couche de vieillissement ayant subi ou non un traitement. De part ce vieillissement, le métal est moins conducteur, donc l'analyse est plus complexe. L'enjeu de cette étape est de mieux comprendre les différents mécanismes des trois inhibiteurs et de savoir si la protection de l'inhibiteur caractérisé est cathodique, anodique ou mixte. C'est-à-dire, de pouvoir déterminer la (les) réaction(s) qui est (sont) bloquée(s) par l'inhibiteur en question. Pour cela le corpus se décompose en trois séries différentes avec trois nuances de cuivre différentes afin de se rapprocher au mieux des métaux du patrimoine. La méthodologie de l'étude est représentée sous forme de schéma sur la Figure 8.

Ainsi, divers échantillons de cuivre, de CuSn6 et de CuZn15, subiront plusieurs étapes de préparation : soit les surfaces métalliques non vieilles seront traitées par les trois inhibiteurs de l'étude, soit elles subiront, préalablement au traitement par les inhibiteurs, des vieillissements artificiels pour faire croître une couche de produits de corrosion (Figure 8) afin de se rapprocher au mieux des métaux du patrimoine. Par la suite, ces échantillons seront caractérisés dans un premier temps en surface par des méthodes de caractérisation des matériaux telles que la microscopie optique, la mesure d'angle de contact et la spectroscopie Raman pour comprendre l'état de surface, puis, dans un second temps, par des méthodes électrochimiques afin de comprendre le comportement électrochimique de ces différents systèmes. Un potentiostat et une cellule électrochimique seront utilisés pour la caractérisation par électrochimie. Pour simuler au mieux la réalité, une solution de pluie acide artificielle sera utilisée pour la caractérisation électrochimique. Il sera alors possible de mieux comprendre les mécanismes des inhibiteurs et d'observer si le potentiel et la densité de courant de corrosion ont été modifiés ou non.

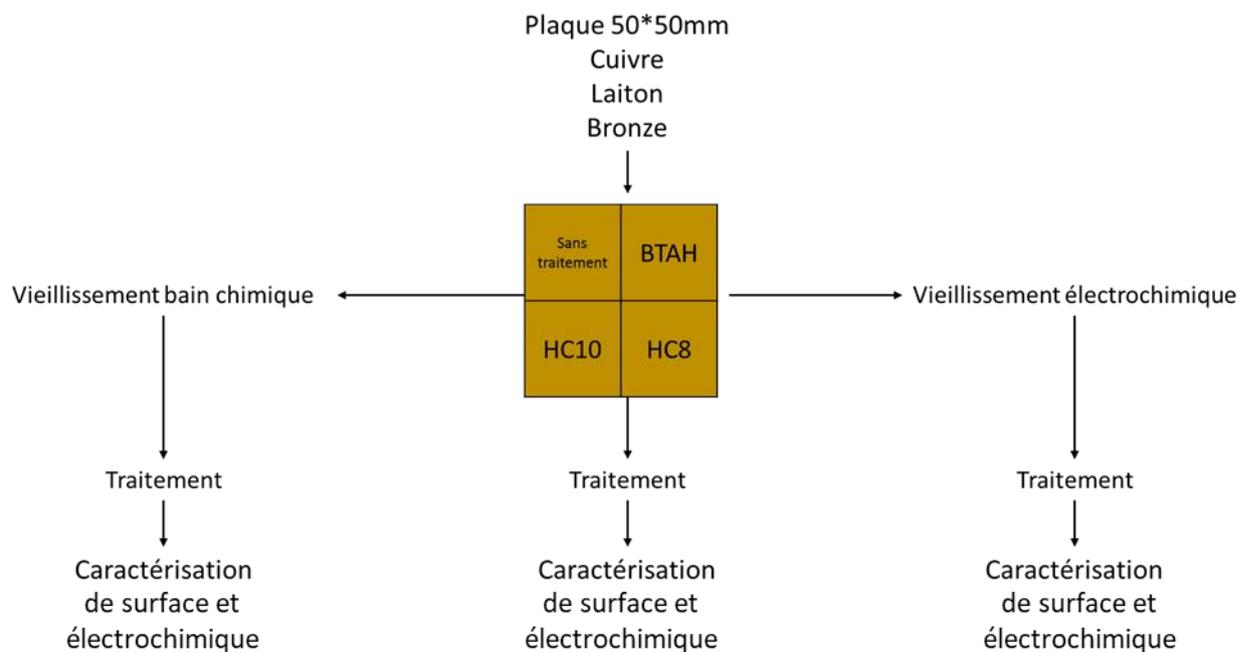


Figure 8 : Schéma de la méthodologie de l'étude

Ainsi, ce rapport apportera une meilleure évaluation des performances d'inhibiteurs utilisés et en cours de développement, conduisant à une meilleure compréhension des mécanismes de protection des métaux du patrimoine présentant une couche de produits de corrosion.

II/ Méthodologie

1) Le corpus étudié

Le corpus d'échantillon se compose de 3 nuances d'alliages cuivreux : un cuivre pur, un bronze composé de 6% massique (%m) d'étain (CuSn6) et un laiton composé de 15% m de zinc (CuZn15). Trois plaques de 5 cm x 5 cm x 0,3 cm venant de l'industrie sont découpées à l'aide d'un disque diamanté monté sur une scie d'horloger *Struers*. Le liquide de refroidissement de la découpe est l'eau distillée. La vitesse de rotation de cette dernière est d'environ 270 rotations par minute. L'objectif est d'obtenir 12 coupons de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,3 cm. Nous procédons de même pour le bronze avec des plaques industrielles de même dimension. Concernant le cuivre pur, la plaque étant plus fine (1 mm), les plaques ont été découpées à l'aide d'un massicot. Ensuite, les bords de chaque coupon sont polis afin d'éliminer les ébarbures grâce à une polisseuse à environ 500 rotations par minute avec un papier abrasif SiC (grade 200). Finalement, la surface étudiée est polie à la main grâce à un porte-échantillon créé sur mesure en utilisant un papier abrasif SiC 600. Afin de retirer un maximum de résidu dû au polissage, les coupons sont placés dans un bain à ultrasons, dans de l'acétone, pendant approximativement 5 minutes, puis ils sont séchés à l'air libre.

Finalement, nous avons :

- 12 coupons polis (2,5 cm x 2,5 cm x 0,1 cm) de Cu pur
- 12 coupons polis (2,5 cm x 2,5 cm x 0,3 cm) de CuSn6
- 12 coupons polis (2,5 cm x 2,5 cm x 0,3 cm) de CuZn15

Pour chaque nuance, trois types d'état de surface sont considérés : un type non vieilli (métal nu), un type vieilli chimiquement par immersion dans un bain (Vb) et un type vieilli par électrochimie (Ve). Pour chaque combinaison nuance/ état de surface, un échantillon est utilisé comme témoin alors que les autres sont traités avec trois types de traitements inhibiteurs de corrosion : BTAH, HC10 ou HC8 (Figure 8).

Ainsi, toutes les nuances subiront tous les traitements. Afin de les différencier, nous utilisons la nomenclature présentée dans le Tableau 1.

Définition	Nomenclature	Définition	Nomenclature
Cuivre nu non traité	Cu	Bronze nu non traité	CuSn6
Cuivre nu traité en solution de BTAH	CuBTA	Bronze nu traité en solution de BTAH	CuSn6BTA
Cuivre nu traité en solution de HC8	CuC8	Bronze nu traité en solution de HC8	CuSn6C8
Cuivre nu traité en solution de HC10	CuC10	Bronze nu traité en solution de HC10	CuSn6C10

Définition	Nomenclature	Définition	Nomenclature
Laiton nu non traité	CuZn15	Cuivre vieilli non traité	CuVe
Laiton nu traité en solution de BTAH	CuZn15BTA	Cuivre vieilli traité en solution de BTAH	CuVeBTA
Laiton nu traité en solution de HC8	CuZn15C8	Cuivre vieilli traité en solution de HC8	CuVeC8
Laiton nu traité en solution de HC10	CuZn15C10	Cuivre vieilli traité en solution de HC10	CuVeC10

Tableau 1 : Tableau des abréviations

2) Processus de simulation de la corrosion

a) Vieillissement par bain chimique

Afin de simuler la corrosion en milieu naturel d'un échantillon, un premier protocole de vieillissement par bain chimique a été mis en place. L'échantillon considéré est d'abord placé dans une étuve à 150°C pendant 1 heure dans le but de former une première couche d'oxydation à sa surface : la cuprite (Cu_2O). À la suite de cela, il subit 8 cycles d'immersion en pot téflon fermé, dans une solution saline dont la composition est donnée dans le Tableau 2, et de séchage à l'air ambiant afin de faire croître les cristaux de brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) (Tableau 3). Dans chaque pot, la solution a été remplie de manière que le coupon soit complètement immergé en solution. Pour avoir une meilleure distribution de la couche en surface, les échantillons sont séchés à la verticale, et maintenus en équilibre grâce à leur boîte de stockage. Finalement, le dernier séchage se fait à température ambiante jusqu'à évaporation totale de la solution. Nous supposons qu'il y a tout de même une compétition entre l'évaporation et la gravité, ce qui crée une légère hétérogénéité de surface.

Tableau 2 : Tableau de concentrations des réactifs pour le bain chimique

Réactif	Concentration massique (g/L)	Masse (g)	Solvant	Volume solvant (mL)
CuSO ₄	5	1,5	H ₂ O	300
Na ₂ SO ₄	6	1,8		

Tableau 3: Tableau des cycles de vieillissement en bain chimique.

Nuance	Pré-oxydation	1 cycle		Nombre de cycles	Immersion continue à l'ambient
		Immersion	Séchage à l'ambient		
Cu, CuSn6, CuZn15	1h à 150°C	1h à 80°C	1h	8	40h

b) Vieillissement électrochimique

Avant de faire le dépôt électrochimique, les coupons sont pesés grâce à une balance de précision. Ils sont ensuite montés sur une cellule électrochimique de 350 ml, la « flat cell » commercialisée par Biologic (*Figure 9*) dans laquelle ils constituent l'électrode de travail polarisée anodiquement, de surface active égale à 1 cm². L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre électrode est faite d'une grille de platine dont la surface active est bien plus grande que celle de l'échantillon (3 cm x 2,5 cm). L'ensemble est relié à un potentiostat SP-150 de BioLogic piloté par le logiciel EC-lab V11.43. Afin d'obtenir une couche de produits de corrosion la plus épaisse possible, plusieurs tests ont été réalisés pour définir les meilleurs paramètres. Une courbe de polarisation des bornes 0 mV/ECS à 0,3 V/ECS avec une vitesse de 5 μV/s est réalisée sur Cu afin de déterminer le potentiel se trouvant dans le domaine de passivation. Concernant le temps du dépôt, 5 durées sont testées : 1h30, 3h, 4h, 6h30 et 17h. Finalement, pour le cuivre pur, nous avons décidé d'appliquer un potentiel de 0,12 V/ECS pendant 6h30 dans une solution inspirée de la littérature, constituée d'acide sulfurique à 10⁻² mol/L tamponnée en pH par du C₈H₁₈N₂O₆S₂, aussi appelé PIPES. Pour cela, la solution a été préparée avec 4.10⁻² mol/L de PIPES. La solution a été agitée à l'aide d'un barreau aimanté. Après homogénéisation, le pH est ajusté à l'aide de soude [18]. En effet, comme indiqué en première partie, la cuprite est stable dans une solution au pH compris entre 6 et 14. Pendant la phase de dépôt chronoampérométrique, la charge de l'échantillon est suivie. Une fois le dépôt effectué, il est rincé à l'eau distillée pour vérifier son adhérence à la surface du métal et éliminer toute trace d'électrolyte. Nous observons alors un changement de couleur à la surface de l'échantillon. Nous pesons le coupon

après le vieillissement afin de déterminer la variation de la masse de l'échantillon occasionnée par le dépôt.

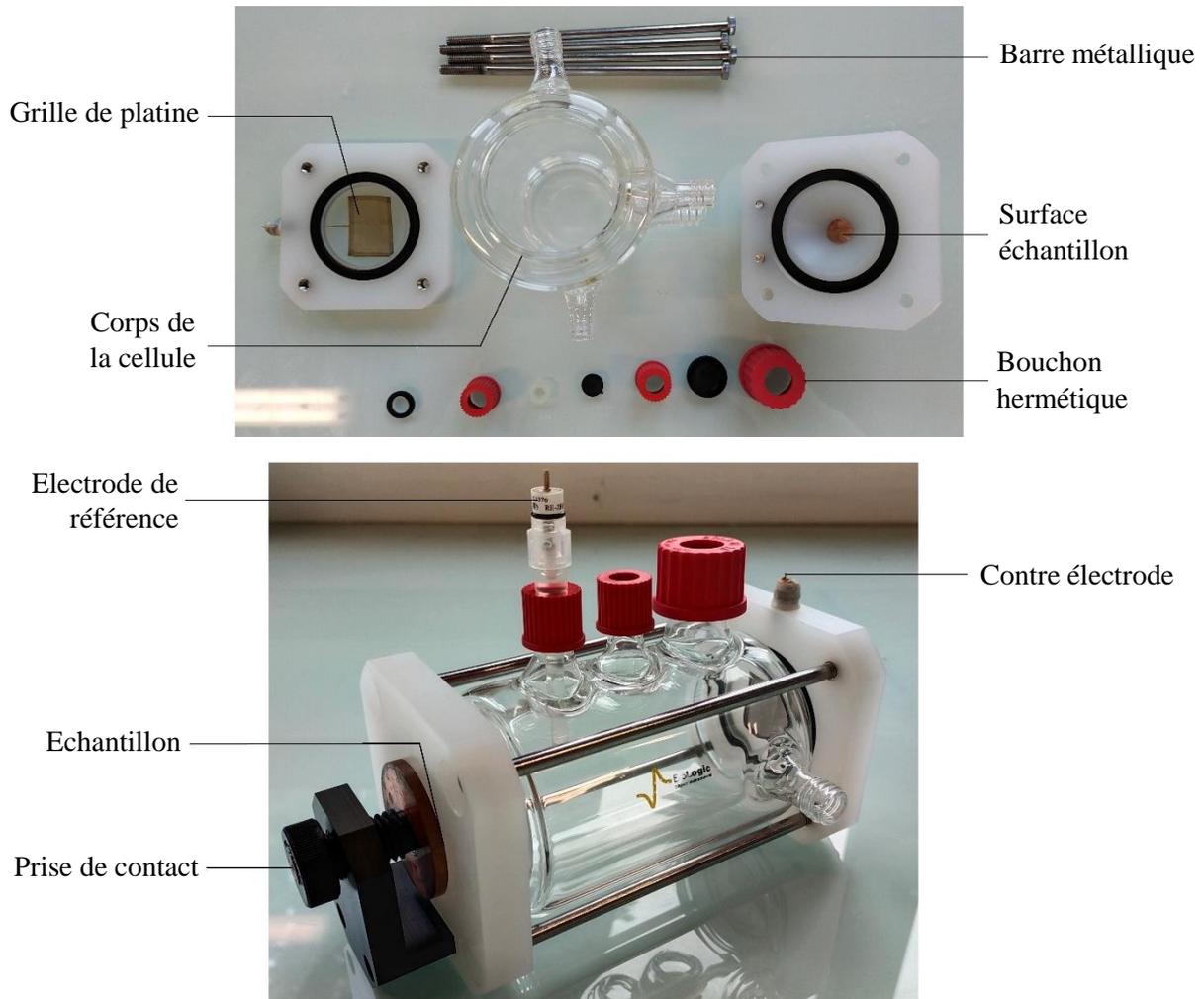


Figure 9 : Photographie de la cellule électrochimique démontée et montée

3) Traitement par les composés inhibiteurs

Le protocole des traitements par BTAH, HC10 et HC8 est semblable. Le Tableau 4 regroupe les différentes quantités de réactifs utilisés afin de préparer les différentes solutions. Ces différentes valeurs ont été reprises de la thèse d'Erika Ferrari [1] et Silvia Lob [2]. Avec ces dernières, les traitements fonctionnent sur des échantillons nus et vieillis chimiquement. Les coupons de chaque nuance de métal sont immergés dans les solutions dans 9 petits récipients : 3 pour le traitement de BTAH, 3 avec celui de HC10 enfin les 3 derniers sont remplis avec du HC8. Lors de ces travaux, la série non vieillie a subi plusieurs traitements dans le but de comprendre quels sont les meilleurs paramètres de traitement et de caractérisation électrochimique. Afin de les déterminer, la couche traitée, obtenue pour différents temps, a été caractérisée par spectroscopie Raman et par mesure d'angle de contact. Finalement, le temps de

traitement où ces caractérisations témoignent de la présence des complexes Cu-inhibiteurs est de 2 heures.

Ensuite, les coupons sont retirés et placés à l'étuve à 30°C pendant 1h30 avec une légère inclinaison afin de les sécher de manière la plus homogène possible. Après cette étape, les échantillons sont secs et peuvent être caractérisés. Il y a une particularité pour le traitement au BTAH : une étape de rinçage à l'eau distillée est nécessaire avant la phase de séchage pour retirer toutes les molécules n'ayant pas complexé avec le cuivre.

Tableau 4 : Tableau de concentrations des réactifs pour les traitements.

Inhibiteur	Concentration (mol/L)	Masse (g)	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mol)	Solvant	Volume solvant (mL)
BTAH	0,25	6,7	119,2	0,0563	H ₂ O/C ₂ H ₆ O 50/50	250
HC8	0,624	20,25	144,21	0,1404	H ₂ O/C ₃ H ₆ O 50/50	250
HC10	0,174	6,72	172,26	0,039	H ₂ O/ C ₃ H ₆ O 50/50	250

4) Caractérisation de surface

a) Observation en microscopie optique

Afin de vérifier si les différents vieillissements chimiques et vieillissements électrochimiques ont bien conduit à la formation d'un dépôt, des premières observations ont été faites à l'aide d'un microscope optique ZEISS Axio Imager Vario équipé d'une caméra AxioCam 305 Color (Figure 10). Tous les clichés ont pu être sauvegardés grâce au logiciel ZenCore version 26. Ces clichés ont été pris à différentes distances de focalisation par superposition d'images afin d'observer les dépôts dans leur volume. Pour le vieillissement par électrochimie, des mosaïques au grossissement x 5 ont été prises. Ces premières observations permettent de décrire la morphologie générale des échantillons et communiquent des informations sur l'épaisseur de la couche de corrosion, ou sur la présence de plusieurs phases ou bien sur la porosité.

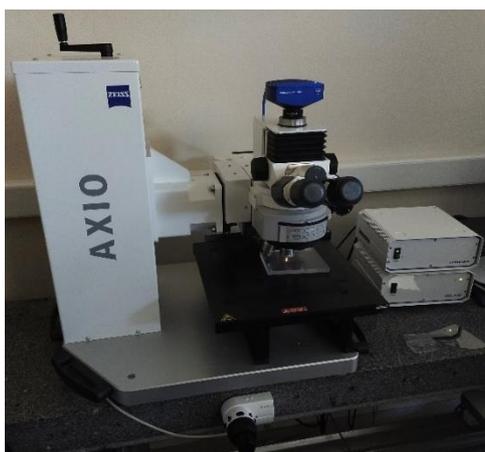


Figure 10 : Microscope optique ZEISS Axio Imager Vario équipé d'une caméra Axiocam 305 Color

b) Analyse par micro-spectroscopie Raman

Des analyses par micro-spectroscopie Raman ont été effectuées pour étudier avec précision les différents constituants du système de corrosion. Le laser focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope Leica LM/MD à cinq objectifs est un laser Nd : YAG doublé en fréquence émettant à 532 nm. L'analyse est réalisée par un spectromètre Renishaw InVia (Figure 11) et les données sont traitées avec le logiciel WiRe version 3.4. La calibration de l'appareil se fait grâce à un échantillon de silicium pur dont le pic caractéristique se situe à $520,5 \text{ cm}^{-1}$. Le grossissement de l'objectif à longue distance utilisé pour les acquisitions est de $\times 50$, donc la dimension du faisceau est d'environ $1,5 \mu\text{m}$. Pour ne pas détériorer la surface de l'échantillon analysé en transformant les phases par chauffe, la puissance du laser est limitée à une centaine de microwatts. Les complexes Cu-inhibiteurs et les produits de corrosion ont des modes de vibrations visibles par spectroscopie Raman, qui leur sont caractéristiques. Les pics les plus intenses sont retranscrits dans le Tableau 5 [1] [2]. Toutefois, il existe d'autres pics caractéristiques de ces différents éléments n'ayant encore aucun mode de vibrations attribués.

Tableau 5 : Bandes caractéristiques utilisées pour l'identification des phases

	Cuprite	Brochantite	Cu-BTA	Cu-C10	Cu-C8	Cu-C10 & Cu-C8
Nombre d'onde (cm^{-1})	218	973	1395	280	290	2846 2935
Vibration	Élongation (ν) liaison Cu-O	SO_4^{2-} élongation (ν)	Cycle triazole élongation (ν)	Déformation (δ) O-Cu-O	Déformation (δ) O-Cu-O	Elongation (ν) CH_3 Élongation (ν) CH_2



Figure 11 : Spectromètre Renishaw InVia

c) Évaluation de l'hydrophobicité

L'hydrophobicité d'une surface se mesure à partir de l'observation de l'étalement d'une goutte sur cette surface. Dans le cas d'une goutte d'eau déposée sur un échantillon, le caractère hydrophobe de sa surface est régi par l'angle de contact formé à l'interface triple entre le liquide, l'air et la surface solide. Plus la valeur de cet angle est grande, moins la goutte d'eau s'étale et plus la surface est hydrophobe.

Deux systèmes d'analyse ont été utilisés lors de ces travaux. Le premier est un appareil OCA 15EC (Optical Contact Angle Measuring and Contour Analysis Systems) développé par DataPhysics Instrument (Figure 12-a). Le volume de la goutte est dosé grâce à une seringue à piston motorisé couplée avec une platine mobile permettant de placer l'échantillon précisément sous la seringue. Une caméra à lentille grossissante et focalisation manuelle est placée à hauteur de l'échantillon afin de prendre en photo la goutte et de mesurer l'angle de contact aux points triples gauche et droite de chaque goutte. Les différents paramètres de la seringue sont ajustés à l'aide du logiciel SCA20_U. Toutes les premières mesures concernant les échantillons traités non vieillis ont été réalisées avec les mêmes paramètres : le volume de la goutte est de 5 μL , la vitesse de dépôt est de 2 $\mu\text{L/s}$ (fast dosing rate) et les photos ont été prises 10 secondes après le contact entre la surface et la goutte.

Le deuxième système est moins précis car le dépôt de la goutte se fait manuellement, cependant il y a un gain de temps puisque l'appareil est plus facile d'accès. Cette fois-ci, l'appareil de mesure d'angle est DSA20B EasyDrop créé par KRÜSS (Figure 12-b) et le logiciel de traitement de données est Drop Shape Analysis. La durée entre le dépôt de la goutte et la prise de vue est la même que dans le cas du protocole décrit précédemment. Après avoir fait un test comparatif entre les deux systèmes en analysant un même échantillon, il s'avère que les angles de contacts obtenus sont proches. L'erreur relative entre les deux appareils est de 1°. Ainsi, pour des raisons pratiques, le second système a été

favorisé pour les échantillons vieillis. Quel que soit le système utilisé, le protocole d'acquisition suivi est le suivant : trois gouttes ont été déposées sur chaque surface et la moyenne des valeurs des angles de contact a été calculée pour évaluer l'hydrophobicité des coupons.

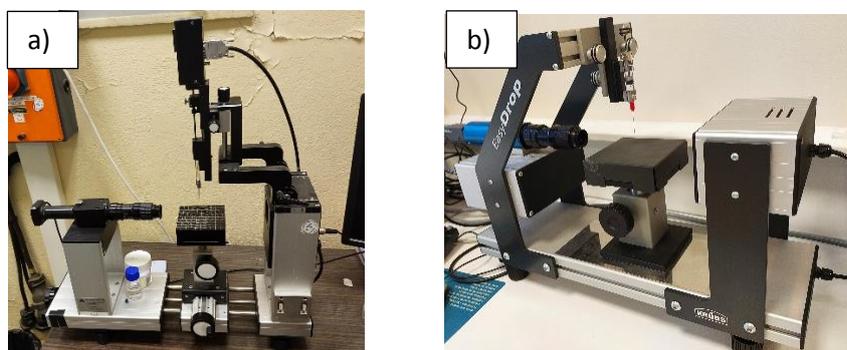


Figure 12 : Appareil de mesure d'angle de contact a) du CEA b) de l'ICMPE

5) Caractérisation électrochimique :

Le corpus composé de 36 coupons de cuivre pur, de bronze composé de 6% m d'étain ou de laiton composé de 15% m de zinc, est caractérisé en surface en utilisant des méthodes électrochimiques. Ceci apporte des informations sur la couche vieillie et sur le mécanisme des différents inhibiteurs.

La cellule électrochimique utilisée est la même que celle décrite dans le paragraphe II/.2) b) sur le vieillissement électrochimique. Pour rappeler ce qui a été décrit précédemment dans cette partie II/ 2) b), la cellule utilisée pour l'électrochimie est une cellule de 350 ml « flat cell » de Biologic associé à un potentiostat SP-150. L'échantillon à analyser constitue l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl et la contre électrode est faite d'un maillage de fils de platine. Pour chaque échantillon, l'électrolyte est une solution synthétique simulant une pluie acide à pH 2,70, dont la composition est indiquée dans le Tableau 6 [19].

Tableau 6 : Tableau de concentrations des réactifs pour la pluie acide

	Concentration massique (mg/L)	Concentration molaire (mmol/L)	Masse prélevée pour 1L (g)
H ₂ SO ₄	31,85	0,325	0,032
HNO ₃	15,75	0,25	0,016
NaCl	84,85	1,452	0,085
NaNO ₃	21,25	0,22	0,021
Na ₂ SO ₄	32,95	0,225	0,032
(NH ₄) ₂ SO ₄	46,20	0,352	0,043

Par la suite, les échantillons sont placés dans la cellule chacun leur tour pour mesurer leur potentiel en circuit ouvert (OCV) et enregistrer une courbe de polarisation. Au cours des caractérisations, différents paramètres ont été testés. En tout premier lieu, une mesure d'OCV pendant 1 heure a été enregistrée, puis une voltamétrie linéaire de -0,2 à 0,2 V/OCV à 1 mV s^{-1} . Or, il s'est avéré que cette immersion prolongée en solution de pluie acide modifie la couche de traitement. Finalement, pour les échantillons de cuivre, de laiton et de bronze, la mesure de l'OCV a été fixée à 2 minutes et la voltamétrie effectuée entre OCV -0,02V et OCV+ 0,2V pour limiter l'endommagement de la couche de traitement préalablement à la mesure. Pour une meilleure interprétation des courbes voltamétriques, la représentation de Tafel est utilisée. Le logarithme de la valeur absolue de la densité de courant j est tracé en fonction du potentiel. La comparaison entre tous les coupons est donc plus facile car la densité de courant de corrosion, j_{corr} , et le potentiel de corrosion, E_{corr} , sont plus aisément déterminés (Figure 13).

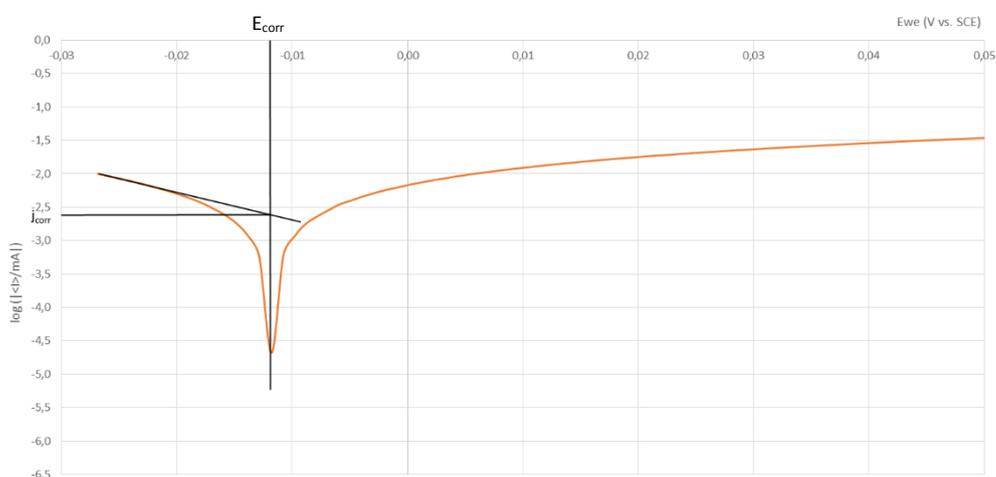


Figure 13 : Courbe de Tafel de Cu illustrant la détermination de E_{corr} et j_{corr} .

III/ Résultats

1) Cuivre pur non vieilli-traité

La caractérisation du cuivre est présentée afin de la comparer, par la suite, avec le laiton et le bronze. L'objectif in fine est de mieux comprendre quel est l'impact de la nuance métallique sur l'efficacité du traitement.

Une fois les traitements par les trois solutions d'inhibiteurs choisis réalisés sur le cuivre nu, c'est-à-dire non recouvert d'une couche de produits de corrosion, la mise en évidence de la présence des complexes Cu-inhibiteurs en surface se fait grâce à la spectroscopie Raman.

La Figure 14 présente des spectres Raman représentatifs, enregistrés dans la gamme spectrale allant de 100 à 3200 cm^{-1} sur les coupons de cuivre traité avec les solutions de HC8 et HC10. La gamme spectrale 100-1500 cm^{-1} est également présentée sur la partie droite de la figure. Les tableaux 7, 8 et 9 résument les positions des pics détectés sur l'ensemble des échantillons, même de faibles intensités. Les spectres mesurés sur les échantillons de laiton et de bronze seront traités dans la sous partie III/ 2).

Dans le cas du HC10 (Figure 14a)), nous pouvons observer la présence de pics caractéristiques du complexe Cu-C10, notamment ceux attribués aux groupements méthyles CH_3/CH_2 vers 2880 cm^{-1} , à la déformation δ_{CH_3} (1440 cm^{-1}) et à l'élongation $\nu_{\text{C-O}}$ (1296 cm^{-1}). Les pics de CH_3/CH_2 très intenses, notés (++++) dans le Tableau 7, et les deux autres pics moins intenses (++) confirment la présence de complexes métal-inhibiteurs. Pour l'échantillon traité HC8 (Figure 14 b)), les pics caractéristiques ne sont pas détectés (noté nd pour non détecté), hormis celui des groupements méthyles qui est moins intense (+) que dans le cas du traitement HC10 et celui de la vibration de déformation Cu-O. Les spectres enregistrés dans le cas du BTAH, non présentés ici, ne mettent pas, ou peu, en évidence les pics représentatifs du complexe Cu-BTAH.

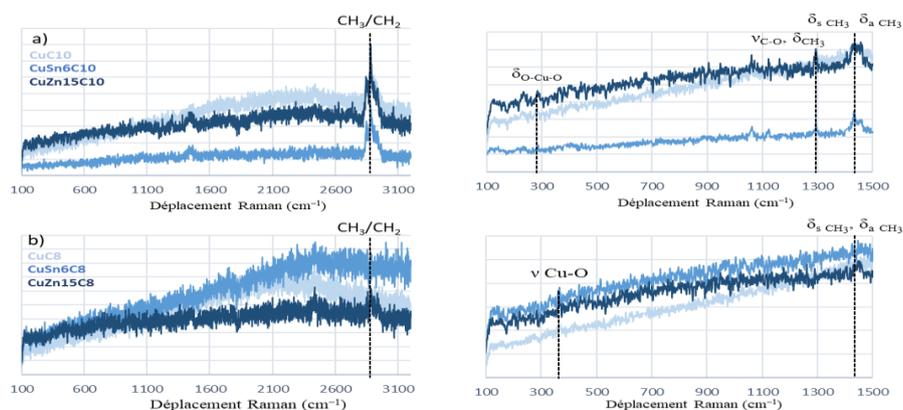


Figure 14 : Spectres Raman des surfaces de cuivre (bleu clair), de bronze (bleu) et de laiton (bleu foncé) non vieilles a) traitées en solution de HC10 b) traitées en solution de HC8

Tableau 7 : Synthèse des pics caractéristiques du complexe Cu-C10 observés pour chacune des 3 nuances non vieilles traitées en solution de HC10

	δ O-Cu-O (290 cm^{-1})	ν C-O, δ CH ₃ (1296 cm^{-1})	δ_s CH ₃ et δ_a CH ₃ (1440 cm^{-1})	CH ₃ / CH ₂ (2880 cm^{-1})
CuC10	nd	++	++	+++
CuSn6C10	++	+++	+++	+++
CuZn15C10	++	+++	+++	+++

Tableau 8 : Synthèse des pics caractéristiques du complexe Cu-C8 observés pour chacune des 3 nuances non vieilles traitées en solution de HC18

	δ O-Cu-O (280 cm^{-1})	ν Cu-O (371 cm^{-1})	ν C-O, δ CH ₃ (1296 cm^{-1})	δ_s CH ₃ et δ_a CH ₃ (1440 cm^{-1})	CH ₃ / CH ₂ (2880 cm^{-1})
CuC8	nd	++	nd	nd	+
CuSn6C8	nd	++	nd	+	+
CuZn15C8	nd	++	nd	++	++

Tableau 9 : Synthèse des pics caractéristiques du complexe Cu-BTA observés pour chacune des 3 nuances non vieilles traitées en solution de BTAH

	Cycle benzène déformation (792 cm^{-1})	NH déformation dans le plan (1095 cm^{-1})	CH déformation dans le plan (1146 cm^{-1})	Cycle triazole élongation (1395 cm^{-1})
CuBTA	nd	nd	+	nd
CuSn6BTA	+	nd	nd	+
CuZn15BTA	+	nd	nd	+

D'après les Tableaux 7, 8 et 9, la présence de complexes Cu-inhibiteurs a pu être mise en évidence de façon plus ou moins intense en fonction de la nature de l'inhibiteur : très intense pour le traitement HC10 (avec les pics à 2880 cm^{-1}), intense pour HC8 ($\nu_{\text{Cu-O}}$ à 371 cm^{-1}) et peu intense pour BTAH. Pour ce dernier, il n'y a que le pic à 1146 cm^{-1} correspondant à la déformation du CH dans le plan qui est détecté, attestant de la présence du complexe ou du composé BTAH non complexé. D'après la littérature [1], la couche de complexation est très fine sur le métal nu et sa caractérisation nécessiterait l'utilisation de techniques d'analyse de surface comme la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) par exemple.

Des mesures d'OCV, présentées dans la Figure 15, viennent compléter la caractérisation des surfaces non vieilles traitées des échantillons de cuivre pur. Il est alors possible de définir l'impact du traitement de surface sur le potentiel en circuit ouvert du métal. Pour chaque échantillon, trois mesures réalisées après 2 minutes d'immersion dans la solution synthétique acide représentative de l'eau de pluie ont été reportées afin de vérifier la reproductibilité des propriétés de l'état de surface. Excepté pour le traitement par la solution HC10, l'erreur absolue sur la mesure est très faible, de l'ordre de ± 10 mV. Il est donc raisonnable de considérer que les préparations de surface sont reproductibles avec les inhibiteurs HC8 et BTAH. Dans le cas du CuC10, des mesures complémentaires sont nécessaires pour pouvoir conclure.

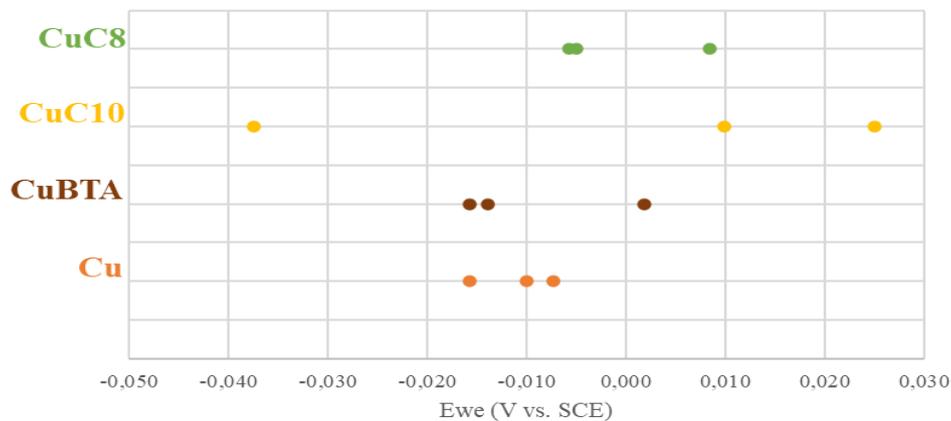


Figure 15 : OCV après 2 minutes enregistrés sur les échantillons de cuivre avec différents traitements de surface dans une solution de pluie acide.

D'après la Figure 15, le cuivre nu non traité présente un OCV d'environ -10 mV/ECS. Pour les échantillons traités au HC8 et BTAH, les mesures obtenues sont assez proches de cette valeur avec une légère tendance plus élevée pour le HC8. Les valeurs d'OCV sont donc peu impactées par la présence de ces inhibiteurs, lorsqu'ils sont appliqués directement sur le métal nu.

Pour conclure sur la caractérisation des échantillons de cuivre non traités, une mesure par voltamétrie linéaire est effectuée de OCV-0,02 mV à OCV+0,2 mV. Cette technique permet de déterminer si une modification de la densité du courant de corrosion, j_{corr} , et/ ou du potentiel de corrosion, E_{corr} , est observée. La réaction de corrosion devient plus lente si j_{corr} devient plus faible et potentiellement moins favorable si E_{corr} devient plus élevé.

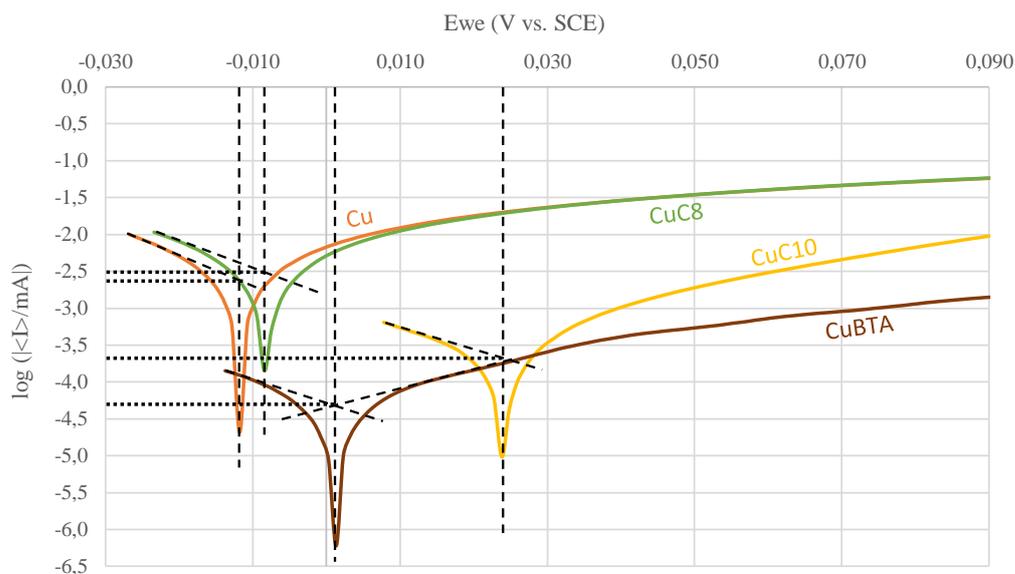


Figure 16 : Courbes de Tafel des voltamétries réalisées dans une solution de pluie acide entre -0,02 mV/OCV et 0,2 mV/OCV à une vitesse de 1 mV/s sur les échantillons de cuivre avec différents états de surface.

La figure 16 présente les courbes de Tafel obtenues sur le cuivre non vieilli, sans et avec différents traitements d'inhibition. Les valeurs des potentiels et des densités de courant de corrosion des échantillons de cuivre nu non traités et traités déterminées selon la méthode décrite dans la partie II/ 5) sont reportées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Valeurs de potentiels et de densités de courant de corrosion pour les cuivres nus avec et sans traitement

	E_{corr} (mV/ECS)	j_{corr} (mA)
Cu	-11	$10^{-2,6}$
CuBTA	1	$10^{-4,3}$
CuC10	24	$10^{-3,7}$
CuC8	-8	$10^{-2,5}$

En se référant au Tableau 10, nous remarquons que le cuivre non traité (Cu) et le cuivre traité en solution HC8 (CuC8) présentent des valeurs de E_{corr} (respectivement -0,011 V/ECS et -0,08 V/ECS) et i_{corr} (respectivement $10^{-2,6}$ mA et $10^{-2,5}$ mA) proches. Cependant, pour les échantillons traités en solution BTAH et HC10, E_{corr} augmente et i_{corr} diminue en comparaison avec les échantillons non traités. Dans le cas de l'inhibiteur HC10, ce sont les propriétés thermodynamiques qui sont le plus affectées

avec un déplacement de E_{corr} de 35 mV vers les potentiels les plus élevés, alors que dans le cas de BTAH, c'est l'aspect cinétique qui est modifié puisque j_{corr} est divisé par 50 par rapport au système non traité.

2) Bronze et laiton non vieillis et traités

Pour comprendre l'effet des traitements étudiés en fonction de la nuance de métal considérée, deux compositions modèles de laiton et de bronze sont alors étudiées et comparées au cuivre pur, utilisé comme référence.

La surface des échantillons de bronze nu et de laiton nu, tous deux traités par les trois inhibiteurs présentent des spectres Raman distincts de celui du cuivre pur (Figure 14). En effet, d'après les tableaux 7, 8 et 9, les spectres de surface des échantillons de bronze et de laiton traités présentent des pics correspondant aux complexes Cu-BTA, Cu-C10 et Cu-C8, nettement plus intenses que ceux des échantillons de cuivre pur. Notons que le complexe Cu-C8, comparé aux autres complexes, est celui dont les pics sont les mieux définis en spectroscopie, qu'importe la nuance métallique considérée.

La Figure 17 présente les mesures d'OCV pour les nuances de bronze et de laiton non traitées et traitées par les trois inhibiteurs. Les OCV mesurées sur le laiton non traité et le bronze non traité sont autour de -20 mV/ECS avec un intervalle d'erreur de $\pm 0,01$ V, légèrement plus faibles pour le laiton. Ces valeurs sont également légèrement plus faibles (~ -10 mV) que celles obtenues dans le cas du cuivre pur non traité ou traité (Figure 15). Notons que les traitements par immersion des bronzes et des laitons dans des solutions d'acides carboxyliques ont peu d'impact sur l'OCV contrairement à ce qui a été observé avec le cuivre pur. Dans le cas du BTAH, les valeurs obtenues sont plus dispersées, avec un intervalle d'erreur de $\pm 0,035$ V. Toutefois, l'OCV du bronze traité BTAH semble être plus élevé que sans traitement (Figure 17). En raison de la dispersion des résultats, il serait souhaitable de reproduire ses manipulations pour pouvoir conclure.

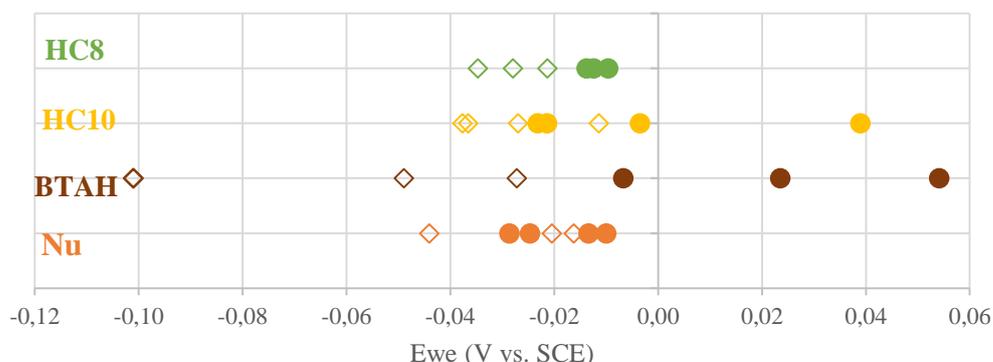


Figure 17 : OCV après 2 minutes enregistrées sur les échantillons de laiton (◇) et de bronze (●) avec différents traitements de surface dans une solution de pluie acide.

Enfin, les mesures voltamétriques indiquent que, quelle que soit la nuance métallique, le traitement en solution de HC8 ne modifie pas la densité de courant de corrosion par rapport au métal pur sans traitement. Effectivement pour Cu pur, CuSn6 et CuZn15 nus non traités, j_{corr} vaut $10^{-2,6}$ mA. Pour CuSnC8 et CuZn15C8, j_{corr} vaut respectivement $10^{-2,6}$ mA et $10^{-2,9}$ mA. En revanche, les deux autres traitements permettent une réduction de la vitesse de corrosion. En effet, pour le bronze, l'inhibiteur BTAH est le plus performant (10^{-4} mA), tandis que pour le laiton, c'est le HC10 qui se révèle le plus efficace ($10^{-3,6}$ mA) (Tableau 11).

En ce qui concerne le potentiel de corrosion, le laiton présente un comportement totalement différent des autres nuances car les inhibiteurs entraînent une diminution de ce potentiel passant de -19 mV/ECS à -51 mV/ECS pour CuZn15BTA, de -19 mV/ECS à -3 mV/ECS pour CuZn15C10 et de -19 mV/ECS à -35 mV/ECS pour CuZn15C8. Dans le cas de Cu pur et CuSn6, l'augmentation de E_{corr} est la plus nette lors du traitement par la solution de BTAH (Tableau 11).

Tableau 11 : Valeurs de potentiel et de densité courant de corrosion pour le bronze et le laiton avec et sans traitement

	E_{corr} (mV/ECS)	j_{corr} (mA)
CuSn6	-14	$10^{-2,6}$
CuSn6BTA	49	$10^{-4,0}$
CuSn6C10	29	$10^{-3,5}$
CuSn6C8	-15	$10^{-2,6}$
CuZn15	-19	$10^{-2,6}$
CuZn15BTA	-51	$10^{-3,4}$
CuZn15C10	-30	$10^{-3,6}$
CuZn15C8	-35	$10^{-2,9}$

3) Cuivre vieilli par électrochimie et traité par les trois inhibiteurs

La suite des analyses traite uniquement du cuivre. Deux techniques de vieillissement artificiel ont été mises en place : par bain chimique et par électrochimie. La Figure 18 présente une image par microscopie optique x50 d'un échantillon de cuivre vieilli par voie chimique, selon la procédure détaillée dans la partie II/ 2) a). Nous pouvons observer la présence de cristaux verts à la surface du cuivre qui sont probablement de la brochantite, hypothèse confirmée par spectroscopie Raman, qui indique également la présence de cuprite. Par manque de résultats, la couche de produits de corrosion par bain chimique n'est pas étudiée de façon approfondie dans ce rapport. Par la suite, les échantillons de cuivre vieillis uniquement par voie électrochimique seront présentés.

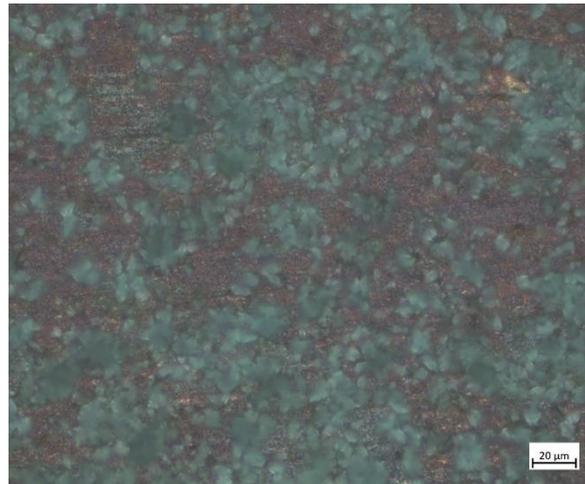


Figure 18 : Image par microscopie optique x50 d'un échantillon de cuivre vieilli par bain chimique dans une solution de Na_2SO_4

Pour obtenir, par électrochimie, une couche de vieillissement la plus épaisse possible sur le cuivre, différents essais ont été réalisés dans une solution de sulfate, à potentiel imposé (potentiel imposé de 0,12 V/ECS selon partie II/ 2) b) et durée (6h30) fixés, en faisant évoluer la gamme de pH de 6,8 à 7,2. Ces essais sont notés CuVe1 à CuVe9. La charge obtenue après dépôt ainsi que la masse différentielle avant et après dépôt sont retranscrits dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Traitement de vieillissement électrochimique effectué sur les échantillons de cuivre pour un temps de dépôt de 6h30 avec un potentiel de 0,12 V, pH de la synthèse, charge mesurée lors de l'expérience et masses mesurées avant et après l'expérience

Nom échantillon	pH	Q (Coulomb)	Masse avant dépôt (g)	Masse après dépôt (g)	Masse différentielle (mg)
CuVe1	6,88	5,67	5,3014	5,3004	-1
CuVe2	6,87	4,91	5,7451	5,7441	-1
CuVe3	6,87	6,16	5,5174		
CuVe4	6,91	4,96	5,4871	5,4875	0,4
CuVe5		4,83	5,2586	5,2578	-0,8
CuVe6	7,19	4,89	5,7155	5,7146	-0,9
CuVe7	7,24	6,24	5,2165	5,2159	-0,6
CuVe8	7,20	5,31	5,6623	5,6619	-0,4
CuVe9	7,20	5,53	4,8373	4,8409	3,6

Nous pouvons noter que l'augmentation du pH n'impacte ni la charge ($Q = 5,53 \pm 0,70 \text{ C}$), ni la variation de masse. Toutefois, pour l'échantillon CuVe9, il y a un net gain de masse de 3,6 mg. Pour les autres coupons, la masse différentielle est autour de $\pm 1 \text{ mg}$.

En observant les coupons à l'œil nu, le dépôt apparaît comme étant plus épais et plus coloré lorsque le pH est de 7,2. Afin d'examiner cette couche, la microscopie optique est utilisée (Figure 19).

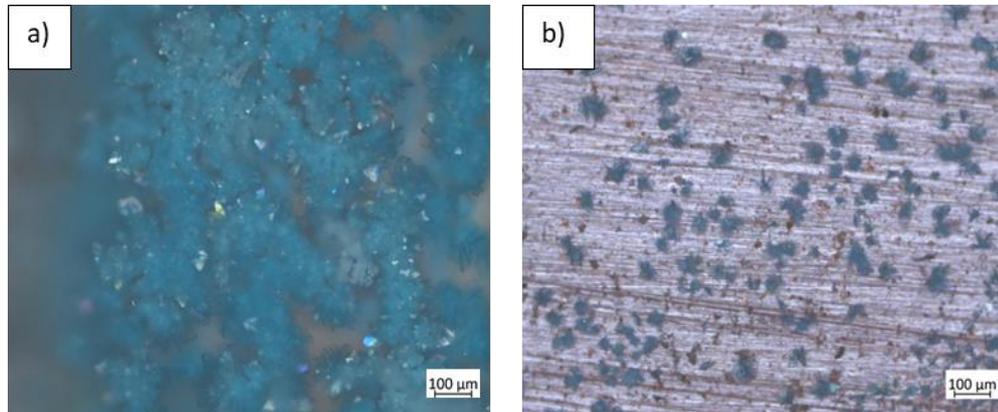


Figure 19 : Image par microscopie optique x10 traitement de vieillissement électrochimique effectué sur les échantillons de cuivre pour un temps de dépôt de 6h30 avec un potentiel de 0,12 V a) à un pH de 7,2 b) à un pH de 6,8

Sur les images présentées sur la Figure 19, nous observons la présence de cristaux bleu canard à la surface du métal. Nous pouvons constater que ces cristaux sont plus nombreux et plus gros lorsque le pH de la solution de vieillissement est plus élevé, égal à 7,2.

Afin de confirmer la présence des phases cristallines de brochantite et de cuprite, un spectre Raman a été réalisé sur chaque échantillon avant traitement. Tous les spectres collectés indiquent un mélange des deux phases. Le spectre Raman le plus représentatif obtenu est présenté dans la Figure 20. Les pics en rouge sont caractéristiques de la brochantite et ceux en bleu de la cuprite. Il n'y a cependant pas ou peu de pics de brochantite détectés pour les échantillons vieillis par une solution de sulfate à un pH de 6,8, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en microscopie optique.

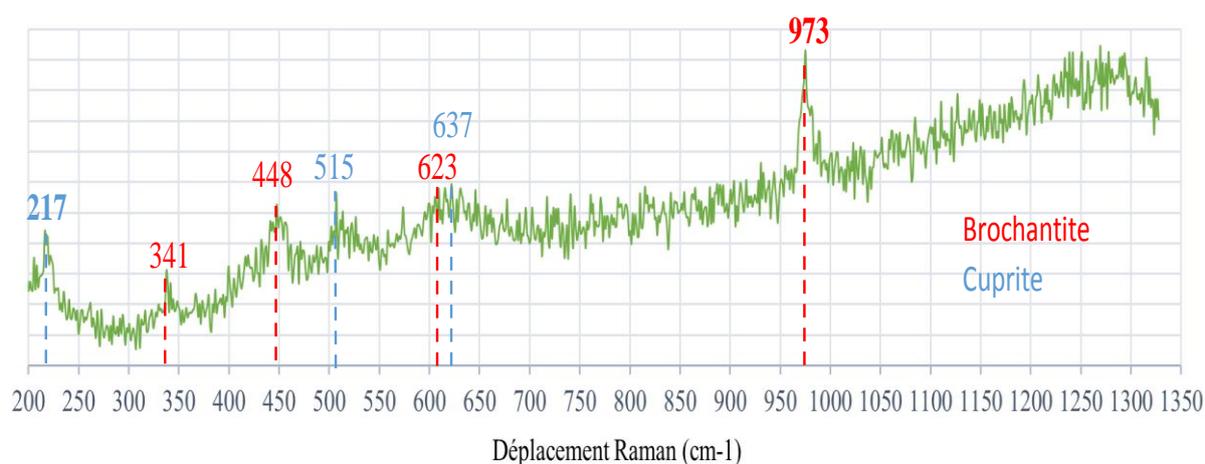


Figure 20 : Spectre Raman collecté sur l'échantillon 1.3 cuivre vieillis sans traitement à pH 7,2.

Une fois que la présence des produits de corrosion a été confirmée, les différents traitements ont pu être réalisés sur les coupons vieillis électrochimiquement. De manière analogue aux échantillons non traités, la caractérisation des échantillons vieillis débute par l'utilisation de la spectroscopie Raman. Les positions des pics obtenus par spectroscopie Raman après traitement sont résumés dans les Tableaux 13, 14 et 15 et sont comparés avec les données obtenues sur les échantillons de cuivre nu traités.

Tableau 13 : Synthèse des pics caractéristiques du complexe Cu-BTA détectés pour un cuivre non vieilli (CuBTA), un cuivre vieilli électrochimiquement à pH 6,8 (CuVeBTA1) et un à pH 7,2 (CuVeBTA2) après traitement.

	Cycle benzène respiration (792 cm ⁻¹)	NH plie dans le plan (1095 cm ⁻¹)	Cycle triazole élongation (1395 cm ⁻¹)	Cuprite	Brochantite
CuBTA	nd	nd	nd	nd	nd
CuVeBTA1	nd	+	nd	+	+
CuVeBTA2	+	nd	nd	++	++

Tableau 14 : Synthèse des pics caractéristiques du complexe Cu-C10 détectés pour un cuivre non vieilli (CuC10), un cuivre vieilli électrochimiquement à pH 6,8 (CuVeC10.1) et un à pH 7,2 (CuVeC10.2) après traitement.

	δ O-Cu-O (290 cm ⁻¹)	δ_s CH ₃ et δ_a CH ₃ (623 cm ⁻¹)	(ν C-O, δ CH ₃) (1296 cm ⁻¹)	CH ₃ / CH ₂ (1412 cm ⁻¹)	Cuprite	Brochantite
CuC10	nd	nd	nd	+++	nd	nd
CuVeC10.1	nd	+	++	+++	nd	+
CuVeC10.2	+	+	+++	+++	+	++

Tableau 15 : Synthèse des pics caractéristiques du complexe Cu-C8 détectés pour un cuivre non vieilli (CuC8), un cuivre vieilli électrochimiquement à pH 6,8 (CuVeC8.1) et un à pH 7,2 (CuVeC8.2) après traitement

	δ O-Cu-O (280 cm^{-1})	δ_s CH ₃ et δ_a CH ₃ (589 cm^{-1})	(ν C-O, δ CH ₃) (1297 cm^{-1})	CH ₃ / CH ₂ (1412 cm^{-1})	Cuprite	Brochantite
CuC8	nd	nd	nd	+	nd	nd
CuVeC8.1	nd	+	++	+++	+	nd
CuVeC8.2	+++	+++	+++	+++	++	+

Selon les Tableaux 13, 14 et 15, nous remarquons une intensité plus forte pour les pics des spectres des échantillons de cuivre vieillis traités, quel que soit l'inhibiteur considéré, que ceux des échantillons de métal nu traités. De plus, les échantillons vieillis en solution à pH 6,8 (CuVe1), quel que soit le traitement qui leur a été appliqué, présentent des pics moins intenses que ceux vieillis avec une solution à pH 7,2 (CuVe2).

Les mesures d'angles de contact ont été effectuées sur tous les échantillons non vieillis avant et après traitement. Les angles de contact obtenus après traitement sont de manières générales proches de ceux obtenus sur des échantillons non traités dans le cas des métaux nus (ANNEXE 1). En comparant l'hydrophobicité entre les échantillons Cu et CuVe, la couche de produits de corrosion se révèle être moins hydrophobe qu'une surface nue. Cependant, la comparaison des valeurs des angles de contact entre le cuivre traité non vieilli et le cuivre vieilli électrochimiquement et traité montre une augmentation de l'hydrophobicité avec les traitements en solution d'acides carboxyliques (ANNEXE 2). Avec le HC10, le métal vieilli devient hyperhydrophobe (angle de contact supérieur à 120°). En ce qui concerne le BTAH, la surface vieillie et traitée ne présente aucun changement d'hydrophobicité, qu'elle soit préalablement vieillie ou non. En conclusion, cette technique d'analyse est intéressante à mettre en œuvre en présence d'une couche de produits de corrosion pour mettre en évidence une évolution des propriétés de surface corrodées lors d'un traitement.

Pour poursuivre la comparaison des échantillons de cuivre vieillis et non vieillis, des mesures d'OCV ont été réalisées et retranscrites dans la Figure 21. Dans le cas du traitement dans une solution de HC10, le vieillissement de la surface ne modifie pas l'OCV de l'échantillon par rapport à une surface non vieillie, puisque la valeur d'OCV reste autour de 25 mV/ECS. En revanche, avec le BTAH, les valeurs d'OCV diffèrent pour chacun des trois échantillons (Cu, CuVeBTA1 et CuVeBTA2) comme illustré dans la Figure 21 : pour CuVe l'OCV est de 2 mV/ECS, pour CuVeBTA1 l'OCV est égal à 13 mV/ECS et pour CuVeBTA2, elle vaut -12 mV/ECS. Nous observons qu'avec les traitements en solution de HC8 et BTAH, les échantillons vieillis dans une solution à pH 6,8 ont une mesure d'OCV plus élevée que ceux vieillis en solution à pH 7,2. Ceci est contraire aux observations effectuées sur l'échantillon CuVeC10 pour lequel nous observons une valeur d'OCV plus faible que pour ceux vieillis en solution à pH 7,2.

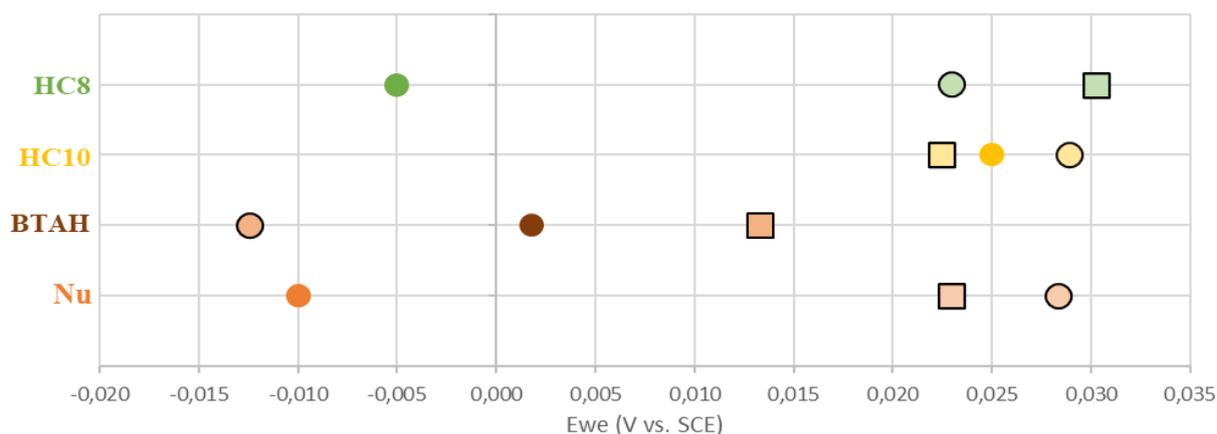


Figure 21 : OCV après 2 minutes du cuivre non vieilli (●), du cuivre vieilli électrochimiquement à pH 6,8 (□) et à pH 7,2 (○) avec différents traitements de surface.

Pour finir les caractérisations, les voltamétries linéaires réalisées sur les coupons de cuivre, vieillis en solution à pH 7,2 et traités, mettent en avant le fait que, peu importe l'état de surface de ces coupons, les potentiels de corrosion sont plus élevés que les échantillons de cuivre nu traité, à l'inverse des densités de courants de corrosion qui sont plus faibles (Tableau 16). Il est intéressant de noter que pour les traitements en solution de HC8 et HC10 sur le cuivre vieilli, le potentiel est peu différent que celui du cuivre vieilli sans traitement (22 mV/ECS pour CuVe et CuVeC10 et 28 mV/ECS pour CuVeC8), contrairement au BTAH qui engendre une diminution du potentiel passant de 22 mV/ECS à 12 mV/ECS.

Pour les trois traitements, j_{corr} est plus faible que dans le cas de l'échantillon vieilli sans traitement. Le courant de corrosion du métal traité avec les acides est approximativement identique ($10^{-2,9}$ mA pour HC10 et $10^{-3,1}$ mA pour HC8). Comme pour le cuivre sans vieillissement, le traitement BTAH est l'inhibiteur diminuant le plus la densité de courant de corrosion évoluant de $10^{-2,5}$ à $10^{-3,9}$ mA/cm² (Tableau 16).

Tableau 16 : valeurs de potentiel et de densité de courant de corrosion pour le cuivre avec et sans vieillissement traité et non traité

	E_{corr} (V/ECS)	j_{corr} (mA/cm ²)
CuVe	0,022	$10^{-2,5}$
CuVeBTA	0,012	$10^{-3,9}$
CuVeC10	0,022	$10^{-2,9}$
CuVeC8	0,028	$10^{-3,1}$

IV/ DISCUSSION

L'un des objectifs de ce stage est d'évaluer l'efficacité d'inhibiteur de corrosion sur le cuivre, le laiton et le bronze. Une première étape consiste à étudier le métal nu, c'est-à-dire en l'absence de couche de produits de corrosion. Les traitements des métaux nus par immersion en solution permettent de complexer leur surface en fonction des inhibiteurs étudiés. Cela est notamment mis en évidence grâce à la spectroscopie Raman, qui révèle des pics caractéristiques des complexes dont l'intensité varie en fonction de l'alliage avec lequel les inhibiteurs interagissent. Plus précisément, le cuivre traité présente des pics moins intenses que le bronze et le laiton traités. Il est possible que la présence d'étain ou de zinc, dans le laiton et le bronze respectivement, favorise une meilleure réactivité des inhibiteurs. Les mesures d'OCV et de voltamétrie linéaire, quant à elles, indiquent que le cuivre est aussi bien protégé que le bronze pour chaque inhibiteur. En effet, pour le cuivre et le bronze traité une diminution du courant de corrosion et une augmentation du potentiel de corrosion comparé au métal nu sont observées. Pour le laiton, les résultats indiquent une diminution de la vitesse de la réaction de corrosion, mais elle est plus favorable.

Dans le cadre du patrimoine, l'étude des objets vieilliss se révèle être complexe puisque les produits de corrosion sont généralement non conducteurs. De plus, il est nécessaire de trouver un moyen de les analyser et de les protéger sans les endommager (l'objet en lui-même ainsi que sa couche de produits de corrosion). Pour éviter d'effectuer des expériences directement sur des objets patrimoniaux, nous devons trouver une méthode pour fabriquer une couche de produits de corrosion artificielle sur du métal nu. Pour cela, un protocole de vieillissement électrochimique qui fonctionne a été mis en place dans ce stage. Compte tenu de la durée du stage, il a été décidé de ne réaliser les dépôts que sur les échantillons de cuivre. Le potentiel et la durée du dépôt sur l'échantillon sans traitement ont été optimisés. Finalement, appliquer un potentiel de 0,12 V/ECS pendant 6h30 dans une solution de sulfate se révèle être le meilleur choix en terme de résultat et de durée. Dans le but d'obtenir une couche encore plus épaisse, l'étude de l'influence du pH a également été entreprise. Les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation du nombre et de la taille des cristaux de brochantite lorsque le pH passe de 6,8 à 7,2, résultats confirmés par l'analyse en spectroscopie Raman des échantillons vieilliss non traités. En effet, une présence nette de pics caractéristiques de la brochantite et de la cuprite est observée pour le pH le plus élevé. Ces observations permettent de confirmer que le protocole de croissance de la couche de vieillissement à la surface du cuivre par électrochimie, mis en place au cours de ce stage, fonctionne. Après avoir effectué les différents traitements sur les échantillons de cuivre vieilliss avec les solutions à pH 6,8 et à pH 7,2, et après les avoir analysés par spectroscopie Raman, les résultats obtenus tendent à montrer qu'une couche de produits de corrosion plus épaisse (pH 7,2) favorise davantage les interactions

entre la surface considérée et les inhibiteurs. Les mesures d'OCV pour un traitement en solution de HC10 confortent cette observation, car la valeur est plus élevée quand le pH de la solution est plus élevé. Cependant, pour les autres traitements, nous observons un potentiel plus élevé pour la solution ayant un pH plus faible. Afin de pouvoir tirer une réelle conclusion, il est nécessaire de déterminer E_{corr} et j_{corr} pour les échantillons de cuivre vieillis avec une solution à pH 6,8 traités et d'augmenter les manipulations.

Après avoir optimisé et réalisé le dépôt de produits de corrosion par électrochimie, il est nécessaire d'étudier son impact sur l'application des traitements de protection du cuivre. D'après les mesures d'OCV effectuées sur les échantillons Cu et CuVe, la couche de produits de corrosion formée joue un rôle crucial dans la qualité de la protection du métal car, comme décrit dans la littérature et présenté dans les résultats, elle permet d'apporter une première protection au cuivre en réduisant la vitesse de la réaction de corrosion et en la rendant moins favorable. En comparant les échantillons de cuivre nus traités aux échantillons de cuivre vieillis à pH 7,2 traités, il est possible d'analyser les effets des produits de corrosion sur la protection du métal. L'étude de la présence des complexes Cu-inhibiteur révèle une réactivité accrue des inhibiteurs vis-à-vis du cuivre vieilli. La complexation est plus efficace en présence d'une couche de produits de corrosion à la surface de l'échantillon. Les analyses électrochimiques révèlent que les échantillons de cuivre vieillis traités par n'importe quel inhibiteur présentent des valeurs d'OCV plus élevées, des courants de corrosion plus faibles et des potentiels de corrosion plus élevés que ceux des échantillons non vieillis traités. En conclusion, la formation de la couche de vieillissement électrochimique sur du cuivre contribue à une meilleure efficacité des inhibiteurs par rapport au cuivre nu.

Pour finir, ce rapport démontre que l'efficacité des inhibiteurs utilisés varie en fonction de l'état de surface ainsi que de la nature du métal. L'étude du potentiel et de la densité du courant de corrosion révèle que le BTAH et HC10 sont de bons protecteurs pour le cuivre, le bronze et le laiton non vieilli. En effet, en comparant les échantillons nus et ceux traités avec ces deux inhibiteurs, E_{corr} et j_{corr} sont respectivement plus élevés et plus faibles lorsque l'échantillon est traité (à part pour le laiton où E_{corr} diminue), ce qui rend, pour rappel, la réaction de corrosion moins rapide et moins favorable. En revanche, lorsque la surface du cuivre présente une couche de vieillissement, le traitement en solution de HC8 se révèle être le plus efficace. Ainsi, la valeur du E_{corr} de CuVeC8 est plus élevée que celle de CuVeBTA et CuVeC10 et la valeur de j_{corr} de CuVeC8 est presque aussi basse que celle de CuVeBTA.

V/ CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le cuivre et ses alliages ont une place importante dans le domaine du patrimoine. C'est pourquoi le cuivre, le bronze et le laiton sont étudiés dans ce stage. Les résultats obtenus révèlent une influence de la nuance du substrat métallique sur les mécanismes de protection des échantillons contre la corrosion par les inhibiteurs étudiés. Les alliages semblent mieux protégés que le cuivre pur en raison du comportement du zinc et de l'étain lors de l'immersion. Il serait donc intéressant de varier le pourcentage massique des alliages pour vérifier cette hypothèse et étudier le comportement de nuances plus complexes représentatives des métaux du patrimoine.

Pour résoudre la problématique liée à la création d'une couche de produits de corrosion reflétant au mieux la réalité, c'est-à-dire une couche épaisse, une première approche électrochimique a été mise en place. Le processus de vieillissement réalisé fonctionne. Il est toutefois nécessaire de poursuivre son optimisation. Il peut être intéressant d'examiner l'état et l'épaisseur du dépôt en augmentant le pH de la solution de dépôt, tout en restant dans le domaine de prédominance thermodynamique de la cuprite et de la brochantite déterminé à l'aide de diagramme de Pourbaix de la littérature. Ainsi, une couche de produits de corrosion plus épaisse pourrait être formée, ce qui nous permettrait d'obtenir une couche plus proche de celle d'un objet ancien corrodé en conditions naturelles. Il serait également intéressant d'expérimenter des cycles de dépôt par voie électrochimique et de séchage comme lors du vieillissement chimique, pour perfectionner cette méthode de vieillissement. De plus, il est nécessaire d'approfondir le vieillissement en bain chimique afin de déterminer quelle technique est la plus efficace.

Finalement, l'objectif principal de ce stage était d'examiner l'utilisation des acides carboxyliques comme alternatives au BTAH. Bien que cet inhibiteur soit utilisé depuis longtemps, il s'est révélé être toxique et cancérigène. Les résultats obtenus montrent que pour les métaux nus, la protection apportée par un traitement en solution HC10 est aussi efficace que celle du BTAH. Le traitement en solution HC8 n'est pas tellement efficace sur les nuances nues, mais se révèle être un peu plus protecteur que HC10 sur les cuivres vieillis par électrochimie. Pour finir, l'inhibiteur HC10 ne présentant pas de problème de toxicité et ayant autant d'efficacité que le BTAH semble être une bonne alternative lorsque le métal n'est pas corrodé. Toutefois, si le métal présente une couche de produits de corrosion, l'utilisation de l'acide octanoïque semble plus avantageuse. Il serait cependant nécessaire d'effectuer davantage de manipulations afin de vérifier si ces résultats sont reproductibles.

VI/ BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ferrari, Erika. "Understanding the inhibition corrosion mechanisms for copper-based alloys by a physico-chemical multi-scale approach." *Material chemistry*. Université Paris-Saclay, 2021. English. (NNT : 2021UPASF053). (tel-03597615).
- [2] Lob, Silvia. "Développement de traitements innovants à base de sol-gels dopés en acides carboxyliques pour la protection du patrimoine cuivreux : compréhension des mécanismes de pénétration dans la couche de produits de corrosion par une approche multi-échelle." *Matériaux*. CY Cergy Paris Université, 2022. Français. (NNT :). (tel-03655051).
- [3] Fitzgerald, K. P., Nairn, J., and Atrens, A. "The chemistry of copper patination." *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 12, pp. 2029–2050, 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00093-6.
- [4] FitzGerald, K.P., Nairn, J., Skennerton, G., and Atrens, A. "Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper." *Corros. Sci.*, vol 48, no. 9, pp. 2480-2509, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.09.011.
- [5] Morcillo, M., Chang, T., Chico, B., de la Fuente, D., Odnevall Wallinder, I., Jiménez, J.A., and Leygraf, C. "Characterisation of a centuries-old patinated copper roof tile from Queen Anne's Summer Palace in Prague." *Mater. Charact.*, vol 133, pp 1044-5803, 2017 doi: 10.1016/j.matchar.2017.09.034.
- [6] North, R. F., and Pryor, M. J. "The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys." *Corros. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 297–311, 1970.
- [7] Vernon, W. H. J., and Whitby, L. "The open-air corrosion of copper: A chemical study of the surface patina." *J. Inst. Met.*, vol. 42, no. 2, pp. 181–202, 1929.
- [8] Leygraf, C., Wallinder, I. O., Tidblad, J., and Graedel, T. *Atmospheric corrosion*. John Wiley & Sons, 2016.
- [9] Tidblad, J. "Atmospheric corrosion of heritage metallic artefacts: processes and prevention." In *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, Oxford: Woodhead Publishing, 2013, pp. 37–52.
- [10] Graedel, T.E., Nassau, K., and Franey, J.P. "Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction." *Corrosion Science*, Volume 27, Issue 7, 1987, Pages 639-657, ISSN 0010-938X.
- [11] "ISO 8044:2020(fr), Corosion des métaux et alliages – Vocabulaire." <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-5:v1:fr> (accès 08/06/2023)
- [12] Lorenz, W.J., and Mansfeld, F. "Interface and interphase corrosion inhibition." *Electrochimica Acta*, Volume 31, Issue 4, 1986, Pages 467-476, ISSN 0013-4686.
- [13] Finšgar, M., and Milošev, I. "Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review." *Corrosion Science*, Volume 52, Issue 9, 2010, Pages 2737-2749, ISSN 0010-938X.

- [14] Pillard, D. A., Cornell, J. S., DuFresne, D. L., and Hernandez, M. T. "Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species." *Water Research*, Volume 35, Issue 2, 2001, Pages 557-560, ISSN 0043-1354.
- [15] Shi, Z.-Q., Liu, Y.-S., Xiong, Q., Cai, W.-W., and Ying, G.-G. "Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: A review." *Science of The Total Environment*, Volume 661, 2019, Pages 407-421, ISSN 0048-9697.
- [16] Careghini, A., Mastorgio, A.F., Saponaro, S., et al. "Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review." *Environ Sci Pollut Res* 22, 5711–5741 (2015).
- [17] Faiz, Hadri. "Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel." Université Lorraine, (2012).
- [18] Muller, Johanna. "Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate." *Matériaux*. Université Paris-Est, 2010. Français. (NNT :). (tel-00492692).
- [19] Donnici, Margherita, Ferrari, Erika, Neff, Delphine, Daniele, Salvatore. "Green protectives on corroded copper artworks: Surface characterization and electrochemical behavior in simulated acid rain." *Journal of Cultural Heritage*, Volume 51, 2021, Pages 97-106, ISSN 1296-2074.

VII/ ANNEXES

ANNEXE 1

Afin d'observer l'impact des inhibiteurs sur l'hydrophobicité du métal, des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur les métaux non vieillis traités et non traités et sont présentées par la suite. Ces mesures sont présentées sur la Figure 22, avec en orange le métal nu, en marron le métal traité au BTAH, en jaune le métal traité au HC10 et en vert le métal traité au HC8.

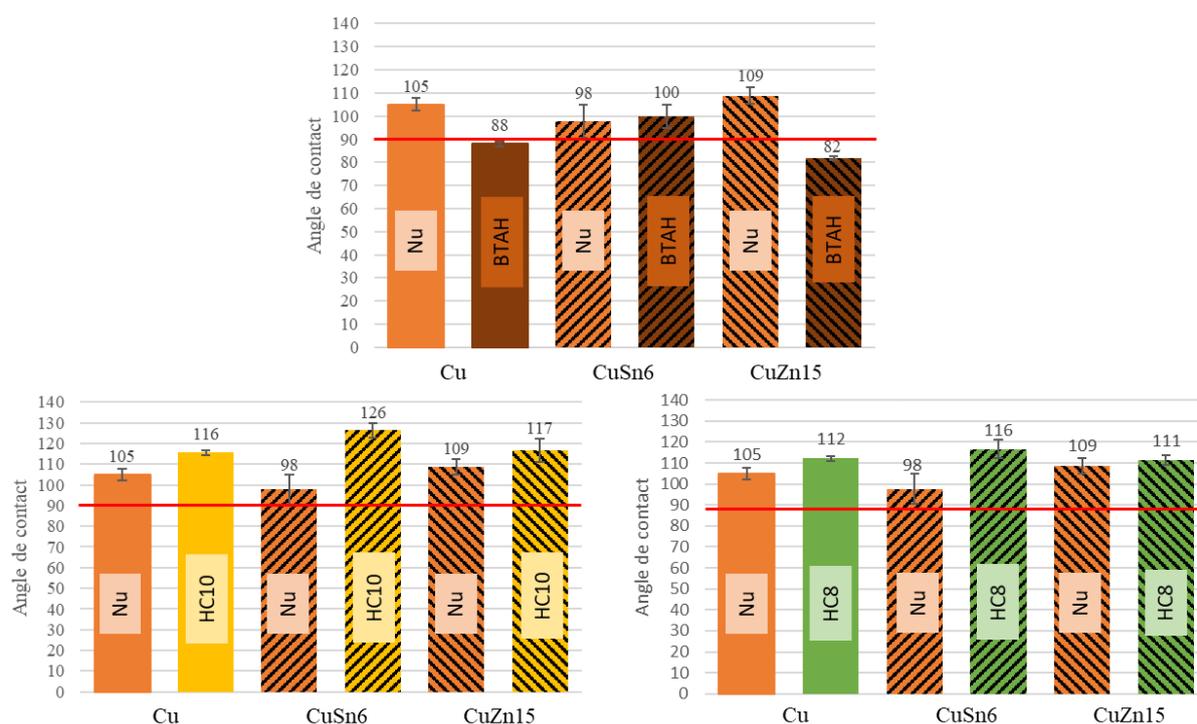


Figure 22 : Diagrammes des mesures d'angle de contact obtenu sur le cuivre, le bronze et le laiton après les traitements comparé au métal nu non traité

D'après la Figure 22, l'impact des inhibiteurs sur l'hydrophobicité du métal nu n'est pas tellement mis en avant. Il serait nécessaire d'approfondir cette technique de caractérisation afin de peut-être observer une tendance.

ANNEXE 2

Dans le but d'observer l'impact de la couche de produits de corrosion sur l'hydrophobicité du métal après avoir été traité, des mesures d'angle de contact sont réalisées sur un échantillon de cuivre nu traité et un échantillon de cuivre vieilli traité (Figure 23).

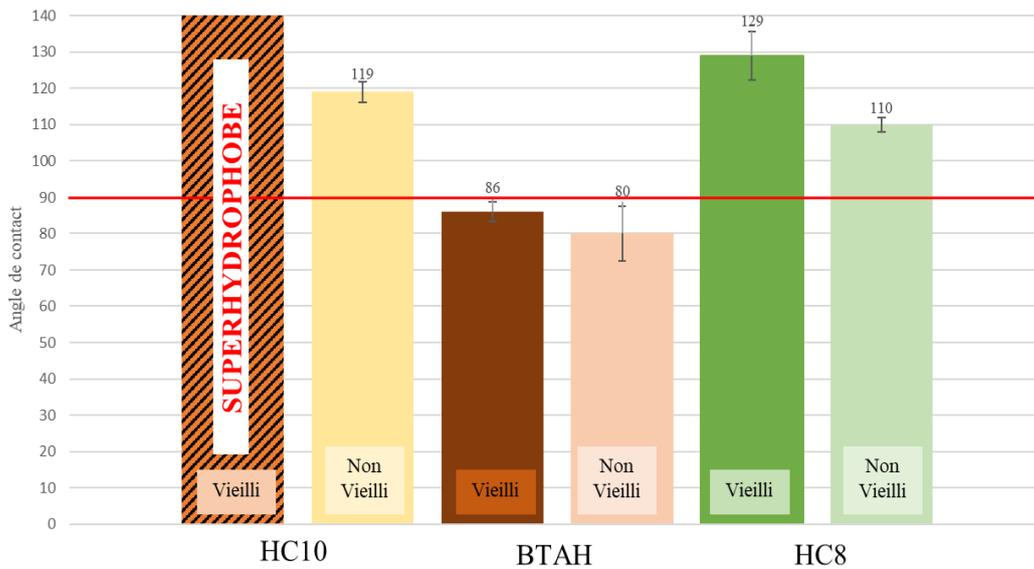


Figure 23 : Diagramme des mesures d'angle de contact obtenu sur des échantillons des cuivres nus et des cuivres vieillis traités avec les différents inhibiteurs

Comme détaillé dans la partie III/ 3), la Figure 23 montre que la couche de produits de corrosion rend la surface traitée beaucoup plus hydrophobe qu'une couche traitée non vieillie.

Optimisation par étude électrochimique et physico-chimique d'inhibiteurs de corrosion innovants appliqués en conditions atmosphériques sur des alliages cuivreux

Julien JORGE

Résumé

Du fait de sa découverte précoce, le cuivre et ses alliages font partie intégrante du patrimoine de l'humanité. Dans ce domaine, la protection des objets métalliques anciens est un enjeu crucial. Il est nécessaire de les préserver sans endommager leur couche de produits de corrosion formée majoritairement de cuprite et de brochantite car elle leur apporte un aspect esthétique et une première protection. Le phénomène mettant le plus en danger l'intégrité de l'objet métallique est la corrosion. Pour la limiter, à l'heure actuelle, le benzotriazole est utilisé, or il se révèle être toxique et/ou cancérigène. L'objectif de ce stage est donc d'élaborer un protocole afin de faire croître une couche de produits de corrosion semblable à la réalité sur le cuivre, le laiton et le bronze et de comparer le comportement d'inhibiteurs alternatifs (l'acide octanoïque et l'acide décanoïque) à celui du benzotriazole sur cette couche. Les résultats de ce travail montrent qu'il est possible de fabriquer cette couche par voie électrochimique sur du cuivre nu. Ainsi, en étudiant l'efficacité de protection des inhibiteurs alternatifs, l'acide décanoïque protège aussi bien que le benzotriazole le cuivre, le bronze et le laiton non vieilli. Cependant lorsque le cuivre pur est vieilli, l'acide octanoïque se révèle être l'inhibiteur le plus efficace. Ces inhibiteurs dit verts paraissent alors être une solution au problème de la toxicité du benzotriazole.