

Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazol

Autor(en): **Clerc, Claude**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Ingénieurs et architectes suisses**

Band (Jahr): **109 (1983)**

Heft 14

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-74981>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazol¹

Professeur J.-C. Badoux
EPFL - ICOM
CH - 1015 Lausanne

par Claude Clerc, Lausanne

L'étude des phénomènes de corrosion occupe une place importante en science des matériaux, car ils limitent de plus en plus la durabilité et la sécurité des installations et des machines. A l'EPFL, le Laboratoire de métallurgie chimique, qui fait partie du Département des matériaux, est chargé de l'enseignement, de la recherche et des mandats pour des tiers dans le domaine de la corrosion. Du point de vue de la recherche, un effort particulier est fait en vue de l'application de méthodes modernes d'analyse des surfaces, comme la spectroscopie Auger, l'étude des interactions chimiques et électrochimiques des métaux avec l'environnement. Le travail de diplôme de M. Clerc dont le résumé est présenté ci-après avait comme but de contribuer à une meilleure connaissance des mécanismes d'inhibition de la corrosion par certaines substances organiques, l'inhibition de la corrosion du cuivre par le MBT étant prise comme exemple.

Dieter Landolt, professeur EPFL

1. Introduction

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux et une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion, c'est-à-dire des substances qui, ajoutées en très faible quantité au milieu corrosif, réduisent, voire stoppent, l'attaque du métal. Si l'effet de ces inhibiteurs est connu, et leur utilisation bien maîtrisée, le mécanisme d'inhibition, lui, reste assez obscur, ou plutôt, devrions-nous dire, qu'il est difficile de savoir entre tous les mécanismes de base proposés lequel ou lesquels prédominent.

Les mécanismes de base de l'inhibition sont les suivants:

a) *La passivation* — lorsqu'un métal a une zone de comportement passif, on ajoute une substance oxydante qui favo-

rise la formation de la couche protectrice passive.

b) *L'élimination de l'oxydant* — dans ce cas on ajoute une substance qui consomme l'oxygène dissous dans le milieu agressif.

c) *L'adsorption* — pour ce type d'action, l'inhibiteur est le plus souvent une molécule organique assez volumineuse comportant un groupe polaire qui s'adsorbe à la surface du métal à protéger et ralentit soit la réaction de dissolution du métal, dans ce cas nous avons un *inhibiteur anodique* (fig. 1), soit la réaction de réduction des oxydants, dans ce cas nous avons un *inhibiteur cathodique* (fig. 2). L'action de l'inhibiteur peut également être mixte (fig. 3).

Nous remarquons que, dans le premier cas, le potentiel de corrosion augmente et que dans le second cas, par contre, il diminue (dans le troisième, il peut aussi bien augmenter que diminuer). Mais le courant de corrosion diminue dans tous les cas.

d) *La précipitation* — l'inhibiteur précipite à la surface du métal, crée une barrière de diffusion pour l'oxygène et gêne également la diffusion des ions métalli-

Les méthodes spectroscopiques Auger et ESCA

A l'instar de l'électronique, de la métallurgie et de bien des technologies modernes, l'électrochimie s'intéresse à l'étude des surfaces et des couches minces pour l'étude de plusieurs de ses domaines, comme la passivation, l'électrodéposition ou, dans le cas qui nous intéresse, l'inhibition.

Les deux méthodes les plus appropriées à ces mesures sont la spectroscopie Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy) et la spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), aussi appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Que l'une ou l'autre soit utilisée, la mesure se fait sous ultra-vide.

En spectroscopie Auger, l'échantillon est bombardé avec des électrons et on détermine la dérivée du nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie cinétique.

En spectroscopie ESCA, l'échantillon est bombardé avec des rayons X et on détermine le nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie de liaison atomique.

L'énergie à laquelle se trouve le pic permet de déterminer le ou les éléments présents. La hauteur du pic en spectroscopie Auger et sa surface en ESCA donnent une indication sur l'abondance relative de ces éléments (la sensibilité est dans les deux cas de 0,01 monocouche).

L'intérêt de l'utilisation de ces deux méthodes en analyse des surfaces vient du fait qu'elles sont particulièrement sensibles à la composition chimique des toutes premières couches atomiques, car les électrons recueillis proviennent d'une profondeur de 5 à 20 Å seulement.

La grandeur des surfaces analysées varie d'une méthode à l'autre. Comme il est nettement plus facile de focaliser un flux d'électrons qu'un flux de rayons X, la surface analysée en spectroscopie Auger sera donc plus petite que celle analysée en ESCA (10^{-7} cm² contre 0,1 cm²).

Une particularité de l'ESCA est que, suivant la liaison chimique de l'élément analysé, son pic se déplace sur l'échelle d'énergie (Chemical Shift) et ceci permet d'avoir une idée sur son état d'oxydation.

Conjointement à ces analyses, il est possible de bombarder la surface avec des ions d'argon (Ion Sputtering) et dès lors de la décaper. Ceci permet de faire une analyse en profondeur de la couche étudiée.

ques dissous vers la solution et, de ce fait, augmente la surtension anodique.

Il est très malaisé de faire la distinction entre ces deux derniers mécanismes lors d'essais pratiques car la nature des couches superficielles formées est souvent très difficile à déterminer [1]².

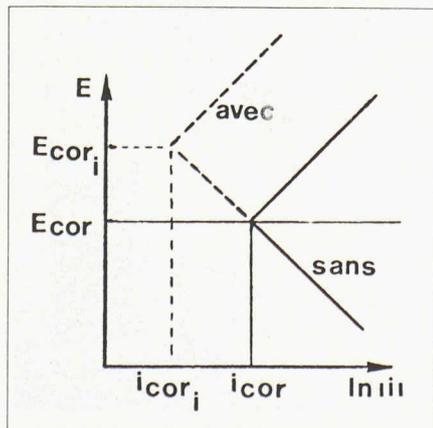


Fig. 1. — Inhibiteur anodique.

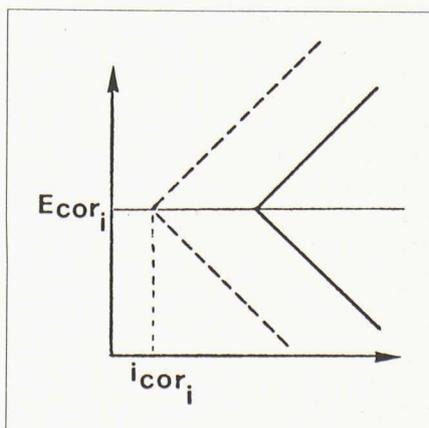


Fig. 2. — Inhibiteur cathodique.

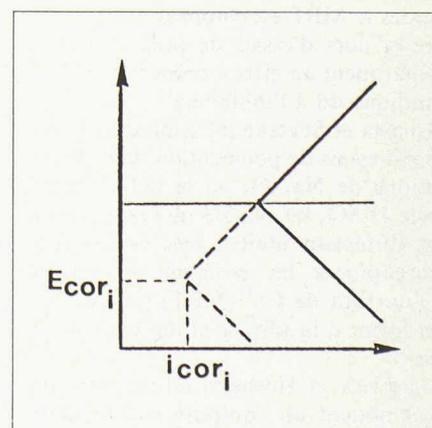


Fig. 3. — Inhibiteur mixte.

¹ Travail de diplôme présenté au Département des matériaux, sous la direction du professeur D. Landolt, EPFL, semestre d'hiver 1980/81.

² Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie en fin d'article.

Le cuivre, métal souvent utilisé pour la tuyauterie de systèmes de chauffage ou de refroidissement se corrode à une vitesse très élevée dans les solutions d'acide oxydant et à une vitesse relativement élevée dans les solutions acides aérées. Pour diminuer la corrosion du cuivre, un inhibiteur organique efficace est le 2-mercaptobenzothiazol (que nous désignerons dans la suite de notre travail par MBT).

Le MBT se présente sous forme d'une poudre blanche. C'est un thioacide très faible ayant un poids moléculaire de 167,25 g; sa solubilité est très faible dans les milieux acides et un peu plus élevée dans les milieux basiques [2].

Solvant	Concentration de saturation
HCl 0,1 M	$3,5 \cdot 10^{-4}$ M
H ₂ SO ₄ 0,1 M	$3,5 \cdot 10^{-4}$ M
NaOH 0,03 M	$2,2 \cdot 10^{-2}$ M

Sa formule chimique est la suivante: C₅H₇NS₂.

On peut le représenter de la manière indiquée par la figure 4.

Ce système cuivre-MBT présente plusieurs avantages; il est a priori relativement simple à étudier, car il n'y a pas de passivation du cuivre et plusieurs groupes de recherche ont déjà fait des essais sur le sujet.

Dans un ouvrage traitant des problèmes pratiques de corrosion [3], nous voyons que le MBT est un inhibiteur très efficace pour la protection du cuivre et de ses alliages. Il est utilisé dans les systèmes de refroidissement où il assure une très bonne protection. Pour un pH compris entre 7 et 10, le dosage prescrit est de 1 à 2 mg/l ($6 \cdot 10^{-6}$ M à $12 \cdot 10^{-6}$ M) et de plus de 2 mg/l ($1,2 \cdot 10^{-5}$ M) pour un pH compris entre 3 et 7.

De nombreux travaux plus théoriques ont également été entrepris sur l'étude de ce mécanisme d'inhibition et nous pensons qu'il est utile d'en donner ici un bref aperçu.

Fiaud, Aucouturier, Jeannin et Talbot [4] ont trouvé que dans des solutions acides le MBT est chimisorbé sur le cuivre et, lors d'essais de polarisation, ils remarquent un effet à prédominance cathodique dû à l'inhibiteur.

Oshawa et Suetaka [5] remarquent aussi lors d'essais de polarisation dans des solutions de Na₂SO₄ où le pH est ajusté avec H₂SO₄ ou NaOH que le processus est fortement inhibé. Des études spectroscopiques les poussent à conclure qu'un film de Cu^I (MBT) polymérique est formé à la surface et inhibe la corrosion.

Chadwick et Hashemi [6] trouvent que l'on obtient un composé stœchiométrique de Cu^I (MBT) dans des solutions de NaCl.

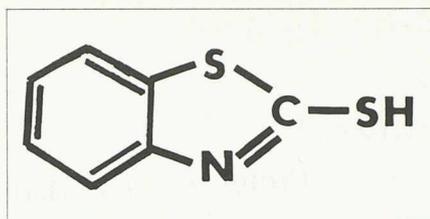


Fig. 4. — MBT.

Une étude préliminaire entreprise dans notre laboratoire par M^{lle} Sahrem Ka Lali, sur l'inhibition de la corrosion du cuivre par le MBT dans des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique diversement dosées, nous a permis de fixer un programme de recherche et de choisir les solutions que nous utiliserons pour nos essais.

Notre programme de recherche sera donc le suivant: nous allons tout d'abord faire des essais de perte de poids dans des solutions de H₂SO₄ et de HCl 0,1 M avec des concentrations de MBT de 0, 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} M. Les solutions seront aérées et maintenues à une température de 40 °C, ceci afin d'avoir des conditions qui favorisent la corrosion et qui, de ce fait, permettent des mesures de pertes de poids portant sur des périodes assez brèves (48 h.). Puis, nous utiliserons les mêmes solutions dans les mêmes conditions pour faire des courbes de polarisation cathodique et anodique. Nous prendrons une électrode à disque tournant, ceci pour pouvoir contrôler le transport de masse. Enfin, les films formés seront étudiés par spectroscopie Auger et ESCA pour déterminer l'épaisseur de la couche et l'état de liaison des éléments concernés par la formation de la couche protectrice.

2. Essais de perte de poids

La durée de l'essai est de 48 h. dans 1 l de solution aérée grâce à un barbotage d'air respiratoire. L'échantillon est pesé avant et après immersion, ce qui permet de déduire la perte de poids. La teneur en MBT de la solution est également déterminée à la fin de l'essai. Nous mesurons aussi la teneur en cuivre de la solution par absorption atomique.

a) Préparation des échantillons

L'échantillon est une plaque de cuivre de pureté supérieure à 99,9% et d'une surface de 11,6 cm². Avant immersion, l'échantillon est poli chimiquement dans l'acide nitrique, polarisé cathodiquement, pesé, repolarisé cathodiquement afin de réduire le cuivre qui pourrait encore se trouver sous forme d'oxyde à la surface, puis rincé à l'eau distillée et introduit dans la solution d'attaque pour 48 h. Ce délai passé, l'échantillon est sorti, rincé, séché puis

pesé. Nous observons aussi l'état de la surface.

L'efficacité de l'inhibiteur est définie ainsi:

$$E (\%) = 100 -$$

$$\frac{\text{perte de poids avec inhibiteur}}{\text{perte de poids sans inhibiteur}} \cdot 100\%.$$

b) Mesure de la concentration en MBT

La concentration en MBT est déterminée par spectrophotométrie u.-v. en utilisant comme référence une solution d'acide 0,1 M. Le pic du MBT se situe à 322 μm.

c) Dispositif expérimental

Dans un grand bac en plexiglas rempli d'eau maintenue à une température de 40 °C (fig. 5), nous avons fixé 4 ballons de mesure sur chacun desquels, un réfrigérant dans lequel circule de l'eau froide permet d'éviter la perte d'eau due à l'évaporation de la solution et un verre fritté en permet l'aération.

d) Résultats

La moyenne de deux séries d'essais donne les résultats suivants:

H₂SO₄ 0,1 M:

perte de poids: 0,0558 g Cu
surface: cuivre brillant.

H₂SO₄ 0,1 M et MBT 10^{-6} M:

MBT restant en sol.: pas mesurable
efficacité: 69%
surface: film brunâtre très mince.

H₂SO₄ 0,1 M et MBT 10^{-5} M:

MBT restant en sol.: $0,43 \cdot 10^{-5}$ M
efficacité: 90%
surface: film brunâtre très mince.

H₂SO₄ 0,1 M et MBT 10^{-4} M:

MBT restant en sol.: $0,77 \cdot 10^{-4}$ M
efficacité: 97%
surface: film jaune-brun.

HCl 0,1 M:

perte de poids: 0,29 g Cu
surface: attaque cristallographique.

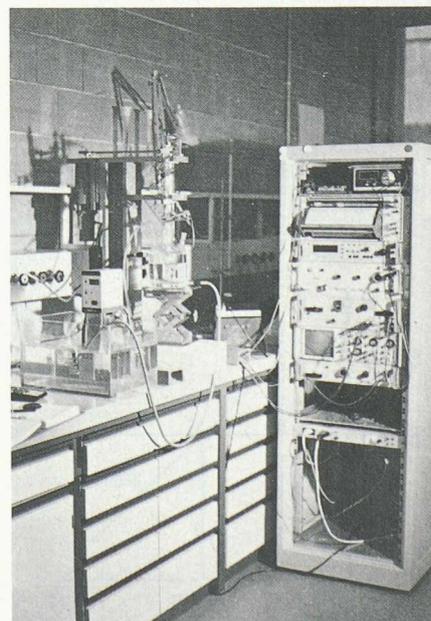


Fig. 5. — Dispositif expérimental pour les mesures de perte de poids.

HCl 0,1 M et MBT 10^{-6} M:

MBT restant en sol.: pas mesurable
efficacité: -23%
surface: très léger film jaune.

HCl 0,1 M et MBT 10^{-5} M:

MBT restant en sol.: pas mesurable
efficacité: 63%
surface: film brunâtre et n'adhérant pas à la surface.

HCl 0,1 M et MBT 10^{-4} M:

MBT restant en sol.: $0,85 \cdot 10^{-4}$ M
efficacité: 100%
surface: film épais avec des précipités blancs.

Observations:

- une efficacité négative signifie que l'échantillon s'est plus corrodé dans la solution avec MBT que dans la solution sans MBT;
- les mesures de la concentration de cuivre en solution correspondent très bien avec les mesures de perte de poids, mais dans le cas des films épais il y a une légère erreur provenant du poids du film.

3. Essais de polarisation

Les essais de polarisation se font avec une électrode à disque tournant afin de contrôler le transport de masse. En modifiant la vitesse de rotation du disque, nous pouvons faire varier le courant limite qui est donné par la formule de Levich:

$$i_l = 0,62 n F \Delta C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

où i_l est la densité de courant limite (A/cm^2), n le nombre d'électrons participant à la réaction, F la constante de Faraday, ΔC la différence de concentration entre l'intérieur de la solution et la surface de l'électrode pour l'espèce contrôlant la réaction (mol/cm^3), ν la viscosité cinématique de la solution (cm^2/s), D le coefficient de diffusion de l'espèce précitée (cm^2/s) et ω la vitesse de rotation du disque (rad/s).

Si la vitesse de réaction n'est pas limitée par le transfert de masse, mais par le transfert de charge, la variation du potentiel de l'électrode est généralement proportionnelle au logarithme de la densité de courant, c'est la loi de Tafel.

a) Préparation des électrodes

L'électrode est un cylindre de cuivre (pureté 99,5%) d'un diamètre de 0,357 cm, qui est enrobé sur ses flancs de résine époxyde. L'électrode est polie mécaniquement jusqu'au papier 600 puis elle est plongée immédiatement dans la solution.

b) Dispositif expérimental

Le principe du montage électrochimique est représenté à la figure 6. On choisit une différence de potentiel que l'on applique entre l'électrode de travail (T) et l'électrode de référence (R), ceci grâce à un potentiostat qui im-

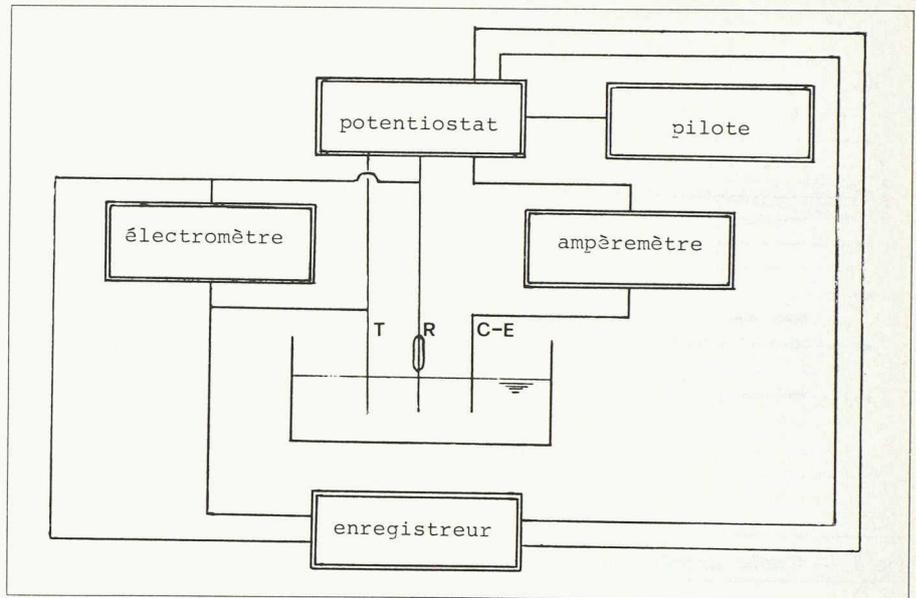


Fig. 6. — Schéma du montage électrochimique.

pose entre l'électrode de travail et la contre-électrode (C-E) le passage d'un courant correspondant à cette différence de potentiel. Un pilote permet d'imposer une variation de potentiel au cours du temps en agissant sur le potentiostat. Les valeurs du courant et du potentiel sont enregistrées en fonction du temps.

L'électrode de référence est une électrode argent-chlorure d'argent-chlorure de potassium saturé dont le potentiel est de +195 mV par rapport à celui de l'électrode à hydrogène standard. Elle est en contact avec la solution grâce à un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée 1 cm au-dessous de l'axe de rotation de l'électrode de travail.

Un premier verre fritté permet le barbotage d'air et un second verre fritté dans lequel se trouve la contre-électrode permet d'éviter de polluer la solution avec des produits de réaction provenant de cette contre-électrode. Sur la figure 7, on distingue les deux verres frittés, l'électrode de travail et le capillaire de Luggin.

c) Mode expérimental

L'électrode est introduite dans la solution en laissant le circuit ouvert; nous laissons le potentiel se stabiliser pendant 10 min. et le potentiel que nous lisons est le *potentiel de corrosion* (E_{cor}). Ensuite nous polarisons l'électrode par pas de 10 mV toutes les 10 sec. sur une plage de 500 mV pour une courbe cathodique et 1000 mV pour une courbe anodique.

Tous les potentiels indiqués par la suite sont rapportés à l'électrode d'hydrogène standard et la chute de potentiel due à la polarisation de la solution est corrigée.

Les deux vitesses de rotation choisies sont 600 et 6000 tours/min. Mais nous nous bornerons dans ce cas à la première vitesse car les résultats obtenus ne varient que de manière quantitative.

d) Courbes de polarisation

Chaque courbe représente le potentiel E en fonction de la valeur absolue de la densité de courant $|i|$ représentée sur une échelle logarithmique. Ceci permet d'observer directement sur le graphe si

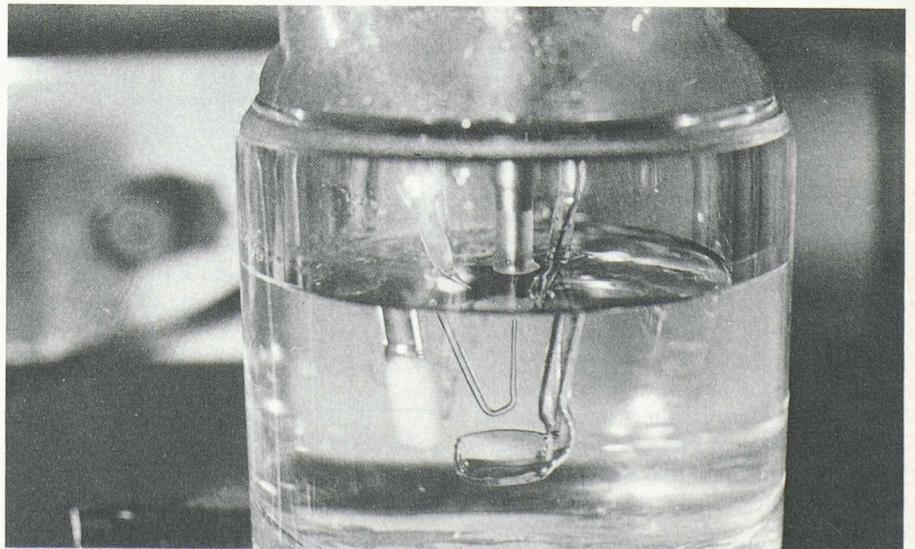


Fig. 7. — La cellule de mesures électrochimiques.

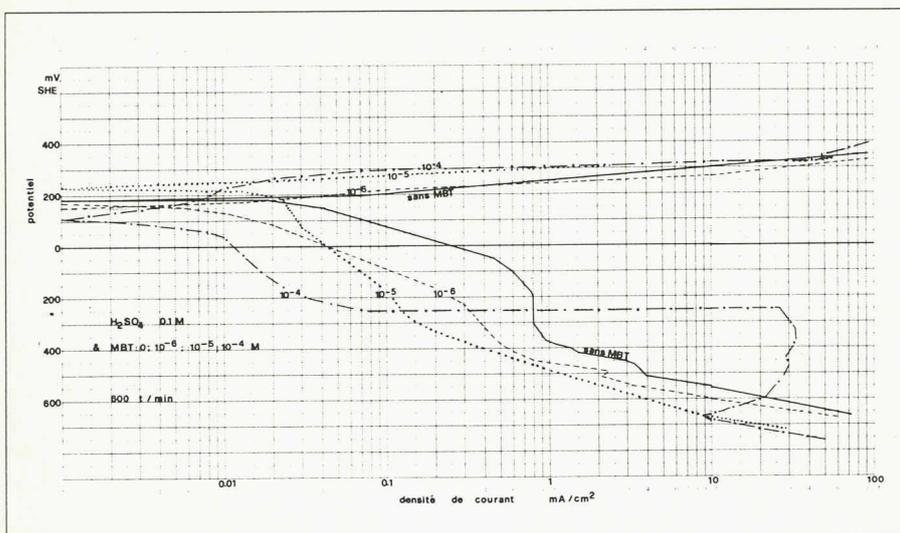


Fig. 8. — Courbes de polarisation.

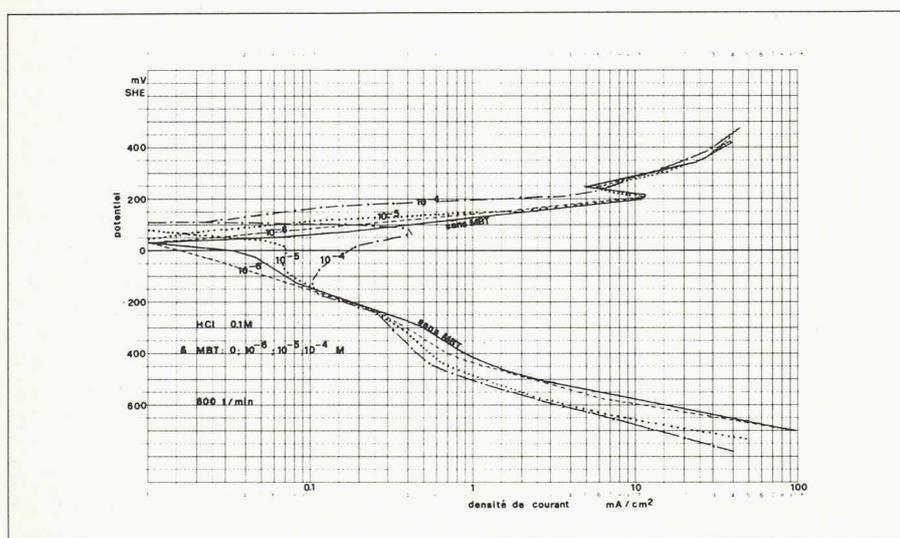


Fig. 9. — Courbes de polarisation.

la courbe suit un comportement de Tafel et de présenter sur un espace raisonnable des valeurs de densité de courant très étendues.

Les figures 8 et 9 représentent les courbes de polarisation à 600 t/min pour les huit différentes solutions utilisées.

4. Essais Auger et ESCA

Les échantillons sont préparés de la même manière que pour les essais de perte de poids, mais la durée d'immersion n'est que de 2 h., ceci afin d'obtenir des films très minces qui se prêtent bien à l'analyse spectroscopique.

Nous faisons une analyse Auger en profondeur. La vitesse de sputtering est déterminée en attaquant une couche de Ta_2O_5 d'épaisseur connue, mais comme cette vitesse dépend de la couche analysée, il n'est pas possible dans notre cas de la connaître exactement. C'est pourquoi il faut considérer les profondeurs d'attaque indiquées comme ordre de grandeur.

Puis nous effectuons quelques analyses ESCA à différentes profondeurs.

5. Discussion

a) Discussion des essais Auger et ESCA

Sur les échantillons immergés dans H_2SO_4 0,1 M, on voit sur les profils Auger (fig. 10) qu'il n'y a qu'une très faible couche d'impuretés ($\sim 4 \text{ \AA}$) due à la contamination. Ceci s'explique facilement par le fait que Cu^{++} réagit avec SO_4 pour former $CuSO_4$ qui est très soluble. Par contre, sur les échantillons immergés dans HCl 0,1 M (fig. 11), on trouve du chlore jusqu'à 1000 \AA , et nous pensons, vu les proportions atomiques,

qu'il s'agit d'un mélange de $CuCl$ et de Cu métallique (10% $CuCl$ et 90% Cu). Il se pourrait également que, vu le grand diamètre de notre faisceau électronique ($\sim 70 \mu m$), nous nous trouvions en présence de Cu métallique jouxtant une particule de $CuCl$.

Sur les échantillons immergés dans H_2SO_4 0,1 M et MBT 10^{-4} M (fig. 12), il s'est formé une couche à la surface dont l'épaisseur est d'environ 30 \AA , donc bien plus qu'une monocouche. On voit que l'azote, le soufre et le carbone sont dans une proportion de 1 : 3 : 9.

Sur les échantillons immergés dans HCl 0,1 M et MBT 10^{-4} M (fig. 13), le film formé est très épais (plus de 3000 \AA) et au début du film la proportion entre N, S et C est aussi de 1 : 3 : 9, mais lorsque le sputtering commence, elle change brusquement, puis redevient constante; c'est probablement le signe d'un sputtering différentiel, c'est-à-dire que certains éléments sont attaqués plus vite que d'autres et leur concentration est artificiellement changée.

Ces données sur l'épaisseur des films nous aident à modéliser la cinétique de leur croissance. Dans H_2SO_4 , le cuivre se dissout en donnant principalement Cu^{++} , il n'y a donc pas beaucoup d'ions Cu^+ pouvant être utilisés pour former le film. C'est pourquoi dans HCl, où le cuivre se dissout beaucoup plus rapidement en donnant des ions Cu^+ principalement, le film est tout de suite beaucoup plus épais.

Il n'y a pas de chlore dans le film (la petite concentration que l'on voit sur le diagramme provient uniquement du bruit de fond) et en spectroscopie ESCA, où le chlore a un facteur de sensibilité très élevé, nous n'en trouvons pas non plus. C'est pourquoi, nous pensons que le film se forme directement à partir de MBT adsorbé et qu'il ne s'agit pas d'un processus de précipitation et redéposition, car nous trouverions également du $CuCl$ dans le film.

La concentration en cuivre avant le sputtering correspond aussi à celle du film précédent. Dans les deux cas, elle est plus élevée qu'elle ne devrait l'être pour un film de Cu^I (MBT). Ceci peut s'expliquer par la présence d'ions Cu^+ et Cu^{++} non encore complexés et ensuite par un effet du sputtering préférentiel.

Des essais spectroscopiques ESCA pour lesquels un développement complet serait trop long ici, nous tirons les conclusions suivantes:

TABLEAU I

Solution d'attaque	Vitesse de sputtering	Profil
H_2SO_4 0,1 M	3 $\text{\AA}/\text{min}$	Fig. 10
HCl 0,1 M	100 $\text{\AA}/\text{min}$	Fig. 11
H_2SO_4 0,1 M et MBT 10^{-4} M	3 $\text{\AA}/\text{min}$	Fig. 12
HCl 0,1 M et MBT 10^{-4} M	100 $\text{\AA}/\text{min}$	Fig. 13

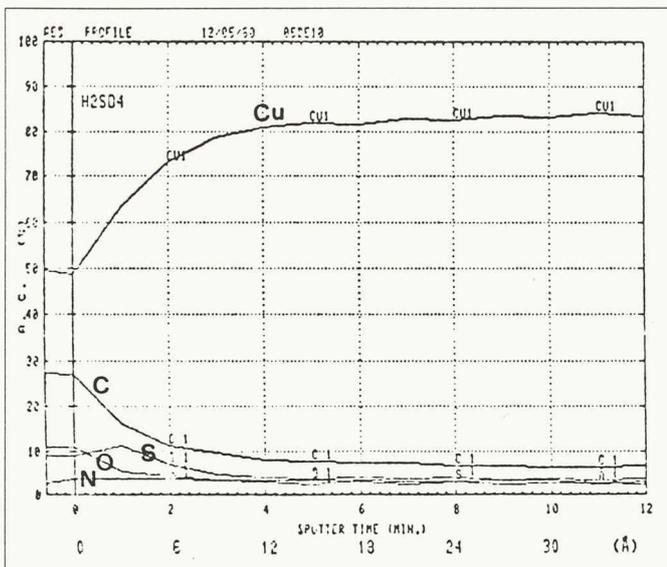


Fig. 10. — Cu dans H₂SO₄ pendant 2 h.; analyse Auger en profondeur.

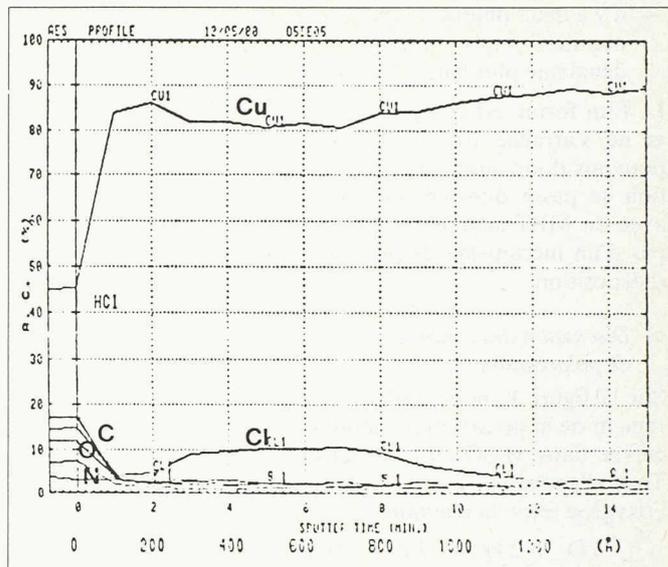


Fig. 11. — Cu dans HCl pendant 2 h.; analyse Auger en profondeur.

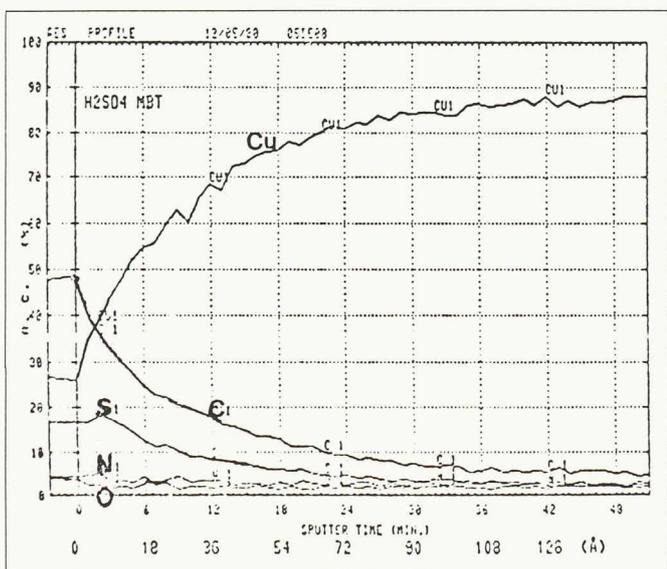


Fig. 12. — Cu dans H₂SO₄ et MBT pendant 2 h.; analyse Auger en profondeur.

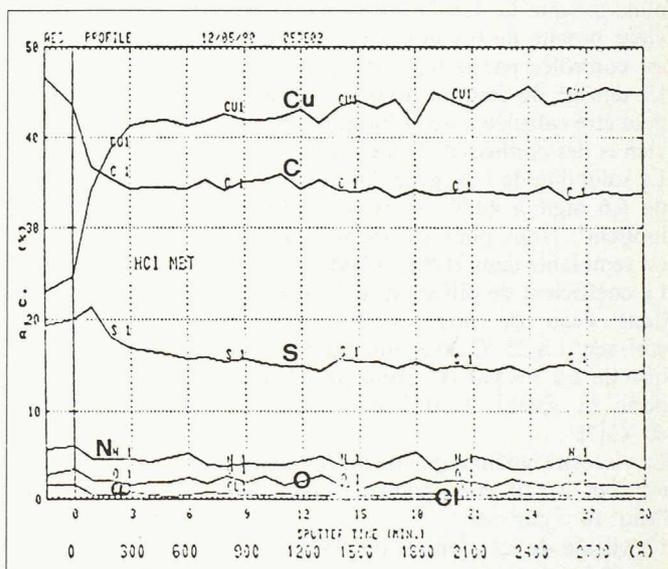


Fig. 13. — Cu dans HCl et MBT pendant 2 h.; analyse Auger en profondeur.

- le cuivre est certainement à l'état d'oxydation I;
- le MBT a une structure polymérique;
- les films formés dans H₂SO₄ et HCl sont chimiquement identiques.

De ces différents essais spectroscopiques, nous pouvons déduire que le film qui se forme a probablement la composition suivante Cu^I (MBT). Le rapport des concentrations atomiques de N, S et C devrait être de 1 : 2 : 7 et non 1 : 3 : 9 comme nous le trouvons, mais ceci provient certainement du fait que les facteurs de sensibilité utilisés par l'ordinateur pour le calcul du profil de concentration atomique ne correspondent pas exactement à ceux des atomes de cette molécule.

b) Discussion des essais de perte de poids

Comme indiqué dans la littérature, pour des pH bas la concentration de MBT doit être supérieure à 10⁻⁵ M pour qu'elle soit efficace. Et, malgré des

conditions de corrosion draconiennes, lorsque la concentration d'inhibiteur est de 10⁻⁴ M, il n'y a plus de corrosion. L'efficacité est plus grande pour l'acide sulfurique que pour l'acide chlorhydrique, car, dans ce dernier, il y a trop d'ions Cu⁺ qui arrivent à la surface et le MBT s'épuise localement; si la concentration en MBT est suffisante, la corrosion est pratiquement stoppée.

Pour une très faible concentration de MBT (10⁻⁶ M), la corrosion est activée dans l'acide chlorhydrique et, en rapprochant ceci du fait que nous avons trouvé sur un échantillon un film brunâtre qui a disparu sous l'action d'une giclée d'eau distillée, nous en déduisons qu'il se forme une très mince couche de Cu^I (MBT) qui empêche l'adhérence de CuCl, qui crée une barrière de diffusion. La corrosion s'accroît, donc l'efficacité de l'inhibiteur n'est pas due dans notre cas à une couche adsorbée, car il ne pourrait y avoir un accroissement de la corrosion, même pour une surface non entièrement recouverte.

Par contre, avec notre modèle de barrière de diffusion, ceci s'explique en disant que la résistance à la diffusion de la couche de CuCl, qui se trouve sur l'échantillon immergé dans la solution sans inhibiteur, est plus grande que celle formée par une très mince couche de Cu^I (MBT). Dans l'acide sulfurique, où il n'y a pas de précipités à la surface, même une très mince couche a une certaine efficacité.

Si pour de fortes concentrations en MBT (10⁻⁴ M) la consommation de MBT est la même dans H₂SO₄ et dans HCl, pour de plus faibles concentrations de celui-ci (10⁻⁵ M et 10⁻⁶ M) elle est beaucoup plus élevée dans HCl.

Pour une concentration de 10⁻⁴ M dans H₂SO₄, le film est très mince après 2 h. d'immersion (~30 Å), devient beaucoup plus épais par la suite, comme nous en avons fait l'observation.

De ces deux éléments nous tirons les conclusions suivantes:

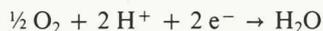
- plus le milieu est corrosif, plus la croissance du film est rapide, donc plus on consomme de MBT;

— il y a deux phases de croissance: une première très rapide et une deuxième plus lente.

Le film formé est compact, ne pèle pas et ne s'arrache pas facilement. Nous pouvons donc aussi penser que la réaction se passe directement à la surface avec du MBT adsorbé et qu'il ne s'agit pas d'un mécanisme de précipitation et redéposition.

c) Discussion des essais de polarisation

Sur la figure 8, nous parlerons premièrement de la polarisation cathodique du cuivre dans H_2SO_4 0,1 M sans MBT. Tout d'abord, il y a la réduction de l'oxygène selon la réaction



dont la cinétique est limitée par le transfert de charge (comportement de Tafel), puis, lorsque la densité de courant devient proche de 0,8 mA, cette réaction est contrôlée par le transfert de masse. La densité de courant limite d'oxygène peut être calculée avec la formule de Levich et des données de la littérature.

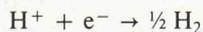
La solubilité de l'oxygène dans l'eau est de 6,6 mg/l à 40 °C, donc $4,125 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³. Nous pouvons penser qu'elle est semblable dans H_2SO_4 0,1 M.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau de mer est de $2 \cdot 10^{-5}$ cm²·sec⁻¹ à 25 °C, avec une augmentation de 2 à 3% par °C. Nous prendrons donc la valeur $3 \cdot 10^{-5}$ cm²·sec⁻¹ à 40 °C [7].

La viscosité cinématique de notre milieu est tout à fait comparable à celle de l'eau: 10^{-2} cm²·sec⁻¹.

La vitesse de rotation est de 600 t/min, soit 62,8 rad·sec⁻¹.

En introduisant toutes ces données dans la formule de Levich, on trouve une densité de courant de 0,81 mA/cm², ce qui confirme parfaitement le résultat obtenu. Puis la densité de courant augmente lorsqu'un potentiel assez négatif pour permettre la réduction de l'hydrogène est atteint. Le proton est réduit selon la réaction suivante:



qui est aussi contrôlée par le transfert de charge.

Lors de la polarisation anodique, il y a dissolution du cuivre et formation d'ions Cu^{++} .

Lorsqu'on augmente la concentration de MBT, le potentiel de corrosion n'a pas un comportement régulier; nous avons certainement un effet mixte de l'inhibiteur.

Dans la branche cathodique, avec MBT 10^{-6} M, la densité de courant limite diminue, ceci d'autant plus avec 10^{-5} M. Avec MBT 10^{-4} M, il y a un brusque saut de courant qui peut correspondre à la réduction de Cu^I (MBT), car ensuite les courbes avec 0 et MBT 10^{-4} M se rejoignent. Nous ne pouvons expliquer

Bibliographie

- [1] D. LANDOLT, prof. EPFL, *Corrosion et protection des métaux*, cours pour ingénieurs en sciences des matériaux.
- [2] Rapport préliminaire de M^{lle} Sahrem Ka Lali.
- [3] «Corrosion Inhibitors», NACE, 1973.
- [4] C. FIAUD, C. AUCOUTURIER, S. JEANNIN et J. TALBOT, Bulletin de la Société chimique de France, n° 2, p. 465, 1970.
- [5] M. OSHAWA et W. SUETAKA, *Corrosion Science*, vol. 19, p. 709, 1979, GB.
- [6] D. CHADWICK et T. HASHEMI, *Surface Science*, 89, p. 649, 1979, NL.
- [7] J. NEWMAN, *Localized Corrosion*, p. 45, NACE-3, 1977.
- [8] M. BRAUNET K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, n° 10, p. 1666, 1979.

pourquoi nous n'observons pas ce fait pour les deux courbes précédentes.

Dans la branche anodique, une concentration de MBT inférieure ou égale à 10^{-5} M ne semble avoir aucune influence, par contre, pour 10^{-4} M, il y a une bosse sur la courbe anodique qui correspond probablement à la formation d'un composé entre le cuivre dissout et le MBT. Mais lorsque la densité de courant augmente, toutes les courbes se rejoignent; il est possible que la dissolution du cuivre soit assez rapide pour casser le film formé.

Sur la figure 9, dans HCl 0,1 M, la courbe cathodique est à peu près identique à celle que nous avons obtenue pour H_2SO_4 0,1 M, mais la densité de courant limite d'oxygène est moins marquée car le potentiel plus bas permet une réduction plus rapide du proton.

Dans la branche anodique, on dissout Cu^+ , puis il y a un courant limite provenant de la diffusion du cuivre dans la solution ou de la diffusion de l'ion de chlore vers la surface de l'électrode, puis il y a dissolution de Cu^{++} [8].

Ici, le potentiel de corrosion s'élève avec l'augmentation de concentration de l'inhibiteur. Ceci correspond assez bien à notre modèle de barrière de diffusion pour les ions de cuivre.

Dans la branche cathodique, il semble y avoir un courant de réduction de Cu^I (MBT) qui baisse lorsque la concentration de MBT diminue, puis toutes les courbes se rejoignent. Il y a à nouveau une baisse de la densité de courant limite d'oxygène lorsque la concentration de MBT augmente.

Dans la branche anodique, il y a aussi une bosse pour 10^{-4} M (MBT). Pour les

concentrations plus faibles (10^{-5} et 10^{-6} M) on ne remarque aucun effet de l'inhibiteur et, comme pour H_2SO_4 , les courbes se rejoignent.

Il semble que les réactions de réduction du film de Cu^I (MBT) ne soient pas du tout les mêmes dans HCl et dans H_2SO_4 .

L'interprétation de ces courbes est très difficile et ne permet pas de tirer des éléments nouveaux et intéressants.

6. Conclusion

a) Modèle du film de Cu^I (MBT)

Les ions de Cu provenant de la dissolution du cuivre donnent, en réagissant avec le MBT, un complexe Cu^I (MBT). Il y a une liaison à caractère polaire entre le soufre extracyclique du MBT et le cuivre à l'état d'oxydation I, ce qui permet de former un composé polymérique pour lequel nous proposons la structure suivante (fig. 14).

Ce film se comporte comme une barrière de diffusion et gêne considérablement le passage en solution des ions de cuivre. Nous pouvons également dire que l'adsorption d'une monocouche n'a aucun effet protecteur dans notre cas.

b) Mécanisme de croissance du film

Dans les tout premiers instants après l'immersion de l'échantillon, il y a forcément une dissolution du cuivre qui permet d'atteindre un équilibre électrochimique entre Cu métallique et les ions de Cu en solution. Ceci permet la formation du tout premier film de Cu^I (MBT) grâce au MBT adsorbé à la surface du cuivre. Puis, les ions Cu^+ non complexés ayant une énergie libre plus

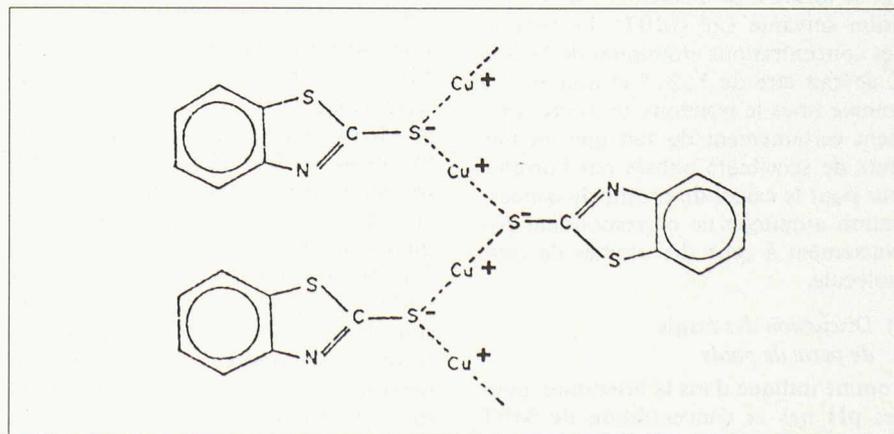
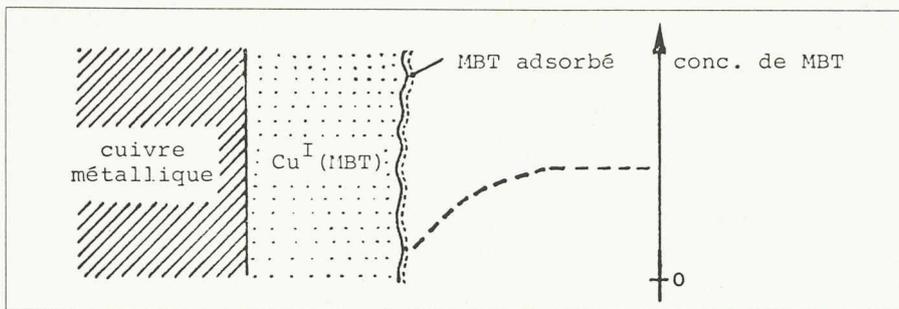


Fig. 14. — Structure proposée pour Cu^I (MBT).

Fig. 15. — Coupe du film de Cu^I (MBT).

élevée que les ions complexés, il y a donc un gradient de potentiel chimique qui fait diffuser les ions vers la solution

à travers le film de Cu^I (MBT). Là, ils réagissent avec du MBT adsorbé à la surface du film et forment une couche

protectrice de plus en plus épaisse (fig. 15).

De l'intérieur de la solution vers la surface du film, il y a un gradient de MBT. Et, pour de faibles concentrations de MBT, il y a plus de Cu^+ que de MBT disponible à la surface. Ceci explique pourquoi l'effet protecteur peut n'être que partiel. Il peut également y avoir Cu^{++} qui passe directement en solution.

Adresse de l'auteur:

Claude Clerc
Grammont 16
1006 Lausanne

Bibliographie

Probabilités et statistiques, tome 1

par D. Dacunha-Castelle et M. Duflo. — Un vol. 16 × 24 cm, 224 pages. Editions Masson, Paris 1982. Prix broché: FF 95.

Décloisonner l'enseignement de probabilités abstraites pour mathématiciens «purs» et de recettes statistiques pour les «appliqués»: voici l'objet de cet ouvrage. Ni la difficulté théori-

que de bien des problèmes statistiques, ni l'intérêt des applications pour donner vie aux modèles mathématiques ne permettent de maintenir la séparation traditionnelle de ces enseignements.

Le premier tome, «temps fixe», débute par deux chapitres qui donnent une idée générale du sujet accessible à un lecteur ayant le niveau d'un premier cycle universitaire scientifique ou économique. Des recensements illustrent la régression, certaines analyses de données, l'indépendance... Le jeu de pile ou face conduit aux principaux théo-

rèmes asymptotiques des probabilités puis à l'estimation, aux tests et au contrôle de qualité à la statistique séquentielle. Codage, fiabilité, génétique, théorie des jeux... apparaissent au cours des exercices.

Le chapitre 3 adapte la théorie classique de l'intégration au cadre probabiliste et la complète par des résultats techniques sur les lois de probabilités. L'indépendance introduite dans le chapitre 4 est illustrée par des manipulations sur les échantillons et une initiation à la statistique non paramétrique. En exercice apparaissent les processus de renou-

vement, la ruine du joueur... Le chapitre 5 est consacré aux variables gaussiennes, utilisées à développer l'approximation linéaire et l'analyse de la variance, outils statistiques de l'expérimentation agro-biologique et de l'économétrie. L'espérance conditionnelle (Chapitre 6) est, elle, un outil de l'approximation non linéaire, les processus de Markov et les notions d'information en statistique sont développés sur des exemples. Le tome 1 s'achève par deux chapitres consacrés aux concepts essentiels de la statistique et au formalisme décisionnel.

Carnet des concours

Bâtiment comprenant les dépôts et bureaux des Services industriels de Lutry, des logements, ainsi qu'un abri de protection civile de 600 places, au lieu dit «Les Champs» à Lutry

Résultats

Jury

MM. André Roulin, syndic, président du jury; Jean-Paul Dentan, municipal, directeur du Service de l'aménagement du territoire et des bâtiments; Paul Coderey, municipal, directeur des Services industriels; Fonso Boschetti, architecte; Danilo Mondada, architecte; Max Richter, architecte; Pierre Jaccard, ingénieur, directeur des Services industriels de Genève. *Suppléant*: M. Jean-Pierre Cahen, architecte.

Palmarès

Ce jury s'est réuni les 7 et 8 octobre 1982 et les 20 et 21 janvier 1983 au Château de Lutry. Il a décerné les prix suivants:

Prix Auteurs

- 1^{er} Plarel, M. Jacques Dumas, architecte FAS, Bossières, Lutry; M. Serge Pittet, urbaniste FUS, Savuit, Lutry. Collaboratrice: M^{me} Monique Ruzicka, architecte EPFL.
- 2^e M. Pierre von Meiss, Les Rives, Cully. Collaboratrice: M^{me} Geneviève Bonnard, étudiante.
- 3^e M. Raymond Dèzes, architecte diplômé, ch. du

Crêt-Ministre 25, La Croix-sur-Lutry.
Achat M. Edouard Catella, ch. du Petit-Bochat 43, La Conversion.

Commentaires

Ces derniers temps, nous avons eu le privilège de pouvoir signaler plusieurs concours qui, à un titre ou à un autre, nous ont paru remarquables; celui de Lutry fait partie de cette série.

Du fait de la difficulté qu'il y a à appliquer, pour un architecte, les prescriptions du règlement communal des constructions, une très grande majorité des concurrents se seraient trouvés hors concours... Que fallait-il faire dans ce cas? Demander aux auteurs des projets jugés les plus intéressants de fournir une étude complémentaire, au sens de l'art. 48.1.1 du règlement SIA 102; ainsi, quatre projets furent invités à présenter ce complément, ce qui nous permet de pouvoir approfondir les propositions ainsi faites.

Le projet ayant obtenu le premier prix s'affirme comme «objet architectural», indépendant du vieux bourg; la cohérence

dont il fait preuve résulte de l'utilisation systématique du carré comme élément de support; mais cette cohérence s'affaiblit au fur et à mesure que l'on descend vers le sol, au point de n'être plus qu'une allusion au niveau inférieur. L'espace central compris entre les deux blocs d'habitation nous a paru très séduisant, quand bien même il n'intéresse que le bloc aval; il faut relever le très beau parcours piétonnier qui passe sous ce bâtiment pour mener audit espace central. Il s'agit sans aucun doute d'un projet de grande maturité, et nous avons apprécié toute la maîtrise exprimée par le raccord de la toiture à pans casés aux bâtiments polygonaux, tant en plan qu'en coupe.

Le deuxième prix nous a beaucoup intéressé, par sa volonté si bien exprimée de rechercher avec le vieux bourg des rapports privilégiés; la trame structurale elle-même est en tout point identique à celle du vieux Lutry, et les références formelles à la tour Bertholod sont sensibles; à ce titre déjà, c'est sans doute un projet très remarquable. La qualité des logements nous a paru meilleure que la proposition du premier prix, et nous avons beaucoup apprécié l'affirmation des entrées et les jardins privatifs; le rapport des logements à la place est particulièrement intéressant. Alors, direz-vous, qu'est-ce qui a empêché le jury de donner à ce projet le premier prix? Nous en extrayons la réponse du rapport même: «On peut, en revanche, se demander si la trop grande ri-

chesse des moyens utilisés n'affaiblit pas le caractère de l'ensemble.»

Le troisième prix nous a paru meilleur, formellement, au premier tour qu'au deuxième, notamment en ce qui concerne les toitures; à l'opposé des propositions d'«objet architectural», ce projet se rattache à une tendance plus vernaculaire, et il privilégie le logement au détriment des Services industriels, dont l'organisation du fonctionnement intérieur nous a cependant semblé tout à fait remarquable.

Le projet ayant fait l'objet de l'achat s'est trouvé exclu de la distribution des prix pour non-respect du règlement communal de construction, ce qui semble quasiment impardonnable vu les recommandations du jury et le nouveau programme pour le complément d'étude.

L'intérêt majeur de ce projet réside dans la bonne intégration spatiale du bâtiment privé qu'il propose, ainsi que dans l'échelle des bâtiments et leur expression formelle; en revanche, l'organisation des Services industriels laissait à désirer.

Outre ces quatre projets primés, il y avait encore six projets; il était intéressant de rapprocher le premier prix du projet de M. Henry Bercioux, dont les analogies formelles étaient apparentes; c'était l'occasion de vérifier toutes les qualités de l'étude du bureau Plarel, car partout où des difficultés se présentaient, elles étaient résolues, alors que ce n'était pas le cas de l'alternative examinée.