

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA
FACULTE DES SCIENCE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Chimie**

Option : **Matériaux pour l'électrochimie**

Par

BARKA Rima et YAHIAOUI Aicha

SUJET

**Effet d'un inhibiteur inorganique en solution sur le
comportement électrochimique du laiton**

Soutenue publiquement le : 27 / 06/2018

Devant le jury composé de :

F. NESSERK
C. MOKRANI
S. YOUSFI
S. YOUSFI

Université de M'sila
Université de M'sila
Université de M'sila
Université de M'sila

Présidente
Rapporteur
Co-Rapporteur
Examinatrice

Promotion Juin 2017/2018



Remerciement

Nous remercions tout d'abord Allah le tout-puissant, pour nos avoir donnée la force et la patience, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Nous remercions nos **chers parents** qui nous ont aidés à être ce que nous sommes et qui nous ont entourés avec tant d'amour et d'affection. On remercie leur dévouement, leur consacre de temps et leur présence constante au cours de toutes ces années d' « études ». On ne saurait jamais les remercier assez pour leur bien. « Merci, ce travail est la vôtre ». On vous aime...*

*Sans oublier, on tient à remercier sincèrement **Dr. MOKRANI Chikh**, notre encadreur, qu'il trouve ici l'expression de nos profondes reconnaissances pour nous avoir guidées dans notre travail. Ses conseils et au bon déroulement de ce travail.*

*Nous remercions, **Dr. NESSERAK Faiza**, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*On veut également remercier **Dr. YOUSFI Samia**, on exprime notre reconnaissance de nous avoir l'honneur d'être l'examinatrice.*

Un grand merci à nos collègues et nos amies pour les sympathiques moments qu'on a passés ensemble, on les remercie pour leur confiance, leur disponibilité et leur fidélité.

Finalement, on est profondément reconnaissantes à toute personne qui nous a aidés de près ou de loin, directement ou indirectement durant ce passage.

Rima et Aicha





Dédicaces

*Avant toute chose, je remercie **Dieu tout-puissant** de m'avoir donné santé, courage et patience tout au long de mes études.*

C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras....

A ma mère Meriem Dilmi , l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, qui ma apporté son appui durant toutes mes années d'études, pour son soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.

A mon père Abed Malek pour son soutien moral pour tout ce qu'il a fait durant mes années d'études que j'honneur ce succès.

*A mes cher frère : **Salah***

Mon fiancé Anouar Lannak

Je dédie ce travail également

*A mon cher binôme **Rima Barka** ainsi toute sa famille*

*A mes chères amies (**Amira, nour alhoda aatabi, chaima, ...**)*

*A tous ceux qui me sont chers des deux spécialités **Ch-Des-Matériaux (2017-2018)***

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à accomplir ce modeste mémoire.

Que dieu les protège tous.

YAHIAOUI AICHA





إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على رسوله

الكريم

أولا وقبل كل شيء احمد الله عز وجل على توفيقه وتأييده لي طوال مشواري الدراسي وتثبيته لي في أصعب أوقاتي إلى من سهر وبذل كل ما بمقدوره من اجل راحتي إلى الذي لم يبخل يوما بشيء طلبته أو احتجته إلى الحبيب الغالي أبي (عبد القادر) رفيق دربي وقدوتي في الحياة حفظك الله لي وأمدك بالصحة إلى أرق كلمة و أجمل معنى.. إلى بسمتي في هذه الحياة.. إلى القلب الدافئ الذي إحتواني منذ طفولتي.. إلى نبع الحنان أمي الحبيبة (زوليخة) يا هدية ربي يا جنتي في الأرض حفظك الله لي وأطال في عمرك أمي أبي لولاكما ما وصلت إلى ما أنا عليه اليوم وقفة إجلال وشكر مني لكما وهذا لا يساوي شيئا أمام تضحياتكما إلى من لامست قلبي و أجادت التمسك به إلى التي رافقتني ولم تبخل علي بدعمها المعنوي غمرتني لطفًا بمحبتها و دعائها إلى من أسميتها ماماتي (رجاء) يا نعمة أخشى زوالها حفظك الله لي و أطال في عمرك إلى إخواني (حمزة و فؤاد) الغاليين على قلبي شكرا جزيل الشكر على دعمكما ومهما قلت فلن أوفيكما حقكما حفظكما الله لي

إلى أخواتي الحبيبات (نسيمة كلثوم أحلام خضرة) شكرا على تواجدكم معي ودعمكم الدائم بالدعاء والكلام المحفز حفظكن الله لي واسعد قلوبكم

إلى زوجة أخي الغالية (سارة) حفظكي الله

إلى أزواج أخواتي الغوالي (محمد وعبد الغاني) حفظكما الرحمن

إلى كتايب العائلة وفرحتها (أدم, فرحات-لقمان و فردوس) الله يحفظكم ويرعاكم

إلى الاستاذ القدير (شيخ مقراني) والاستاذة المحترمة (يوسف سامية) اللذان اشرفا على نجاح هذا العمل وإتمامه على

أكمل وجه ولم يبخل بالنصائح والأفكار القيمة حفظكما الله

إلى رقيقة الدرب يحيىاوي عائشة شكرا على كل اللحظات الصعبة والجميلة والظروف التي تجاوزناها معا لنجاح هذا

العمل المتواضع

إلى كل معلم وأستاذ مر علي خلال مسيرتي الدراسية

إلى الصديقات أخوات الدراسة ورفيقات الدرب شكرا على كل المواقف الأخوية واللحظات الجميلة المليئة بالمحبة التي

جمعتني بكم

(أميرة تونس كريمة وفاء سارة سمية عائشة بشرى إيمان نوال دلال فطيمة نسرين أحلام فوزية و نجاة)

إلى كل الزملاء والزميلات قسم كيمياء ماستر بتخصصه كيمياء المواد و كيمياء المحيط 2017/2018

إلى كل من ساعدني ولو ببسمة

إلى كل من له مكانة في قلبي

شكرا

بركة ربمة





Sommaire

SOMMAIRE

Remercîment

Dédicace

Introduction. **1**

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Les alliages de cuivre (les laitons). **2**

I.1.1 Le Cuivre. **2**

I.1.2 Le Zinc **2**

I.1.3. Le laiton (alliage Cu-Zn) . **2**

I.1.3.1. Principaux familles de laiton **3**

I.1.3.2. Domaines d'application du cuivre et ses alliages. **4**

I.1.4. Propriétés des laitons. **4**

I.1.4.1. Propriétés physiques et mécaniques. **4**

I.1.4.2. Propriétés électrochimiques de cuivre, de zinc et de laiton **4**

I.2. La corrosion des métaux. **6**

I.2.1. Définition. **6**

I.2.2. Les différentes formes de corrosions **6**

I.2.2.1. Corrosion uniforme ou générale. **7**

I.2.2.2. Corrosion localisée **7**

I.3. Protection des métaux contre la corrosion **7**

I.3.1. Définition d'un inhibiteur **8**

I.3.2. Les classes d'inhibiteurs. **8**

I.4. Synthèse bibliographique et objectif de travail **10**

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits chimiques utilisés **12**

II.2. Préparation de surface **12**

II.3. Dispositifs expérimentaux. **12**

II.3.1. Equipement électrique . **12**

II.3.2. Cellule électrochimique. **13**

II.4. Les techniques électrochimiques de caractérisation.	13
II.4.1. Potentiel en circuit ouvert	13
II.4.2. La Voltampérométrie	14
II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	15
II.4.4. Evaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques.	17
II.4.4.1. Méthode des droites de Tafel	17
II.4.2.2. Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary).	18
Chapitre III. Résultats et discussions	
III.1. Comportement électrochimique de laiton dans le sulfate de sodium.	19
III.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon	19
III.1.2. Analyse par voltampérommétrie cyclique	20
III.1.3. Réduction d'oxyde	23
III.2. Effet d'hydrogénophosphate de sodium (DSPH).	24
III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon	24
III.2.2. Analyse par voltampérommétrie cyclique	24
III.2.3. Caractérisation des films de surface par potodynamiques réduction courbes.	27
III.2.4. Courbes de polarisation de Tafel.	29
III.2.5. Analyse par impédance électrochimique	31
III.2.6. Corrosion par piqûre	34
III.3. Effet du temps d'immersion	36
Conclusion générale	37
Références bibliographiques	38



Introduction générale

Introduction générale

Les laitons sont des alliages de cuivre dont l'élément d'addition principal est le zinc (5 à 45%). Le laiton est l'alliage de cuivre le plus utilisé, essentiellement pour ses bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Mais, le laiton comme les autres métaux souffre de la corrosion au contact de son environnement. Les conséquences de la corrosion sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Afin de ralentir ou prévenir les phénomènes de corrosion, dus au contact permanent du matériau avec une solution, on peut généralement recourir à l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion au sein de l'électrolyte qui peut fonctionner en formant un film sur la surface de substrat. Au cours du présent travail nous nous sommes intéressés, plus spécialement, à l'étude du comportement électrochimique du laiton en milieu neutre de sulfate de sodium en absence et en présence d'un inhibiteur inorganique (hydrogénophosphate de sodium, DSHP).

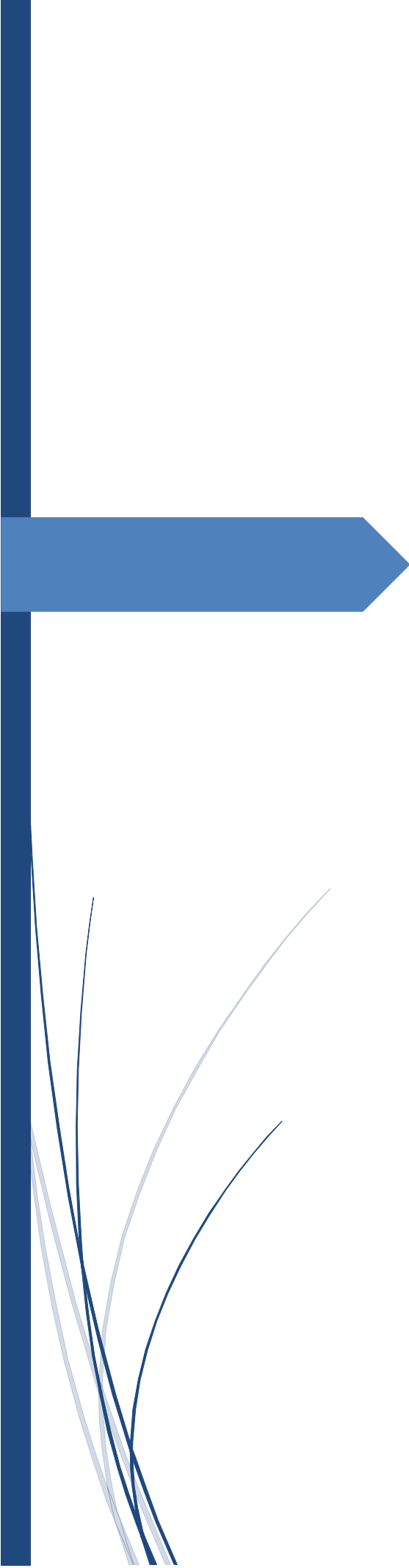
Ce travail de mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré, en premier temps, à la présentation d'un bref rappel des propriétés physiques, mécaniques et électrochimiques du cuivre et ses alliages. Puis, le phénomène de corrosion, les différents types de corrosion ainsi que les moyens de protection des métaux contre la corrosion ont fait l'objet de la seconde partie. La troisième partie est réservée à la protection des métaux contre la corrosion. Dans la partie du présent travail nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les travaux réalisés sur la corrosion du laiton.

Le second chapitre est porté sur l'aspect expérimental. Il englobe les instruments et les techniques de préparation de surfaces de substrat d'électrode, les dispositifs utilisés ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'essentiel de nos résultats expérimentaux de l'effet d'un inhibiteur inorganique d'hydrogénophosphate de sodium (DSHP) sur le comportement électrochimique de laiton. Cette étude a été effectuée par différentes méthodes électrochimiques. Pour la comparaison, le contrôle du comportement électrochimique des deux constituants principaux de laiton (Cu et Zn) a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires.

Enfin, nous avons présenté un résumé de nos résultats dans la conclusion générale.

A thick, dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A horizontal blue arrow points to the right, overlapping the vertical bar in the middle section.

Chapitre I : Revue bibliographique

Chapitre I. Revue bibliographique

Ce premier chapitre présente dans un premier temps des généralités sur le cuivre et ses alliages à savoir les propriétés physiques, mécaniques et chimiques. La seconde partie est consacrée à la définition de la corrosion, les différentes classes de corrosion, alors que la troisième partie est réservée à la protection des métaux contre la corrosion. Dans la partie du présent travail nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les travaux réalisés sur la corrosion du laiton.

I.1. Les alliages de cuivre (les laitons)

I.1.1. Le Cuivre

Le cuivre est un métal rouge peut être obtenu presque pur ($\text{Cu} > 99.98\%$). Grâce à ses propriétés intéressantes, il demeure indispensable dans de nombreux domaines d'applications. Ces excellentes conductibilités électriques et thermiques constituent ses principales qualités [1]. Presque la moitié de la production mondiale de cuivre est utilisée dans des applications diverses telles que : les conducteurs, les transformateurs, les moteurs et les générateurs, etc.

A la température ambiante, le cuivre se cristallise dans le système cubique à faces centrées. Il est très ductile et facile à mettre en forme par la déformation plastique. A l'état recuit, ses propriétés mécaniques sont médiocres, mais on peut les améliorer par écrouissage. Il admet également une bonne résistance à la corrosion. Cette propriété permet de nombreuses applications, que ce soit avec le cuivre pur ou avec ces alliages (tuyaux à eau, plomberie, pompes et vannes, etc.) [2].

I.1.2. Le Zinc

Le zinc est un métal de couleur blanc bleuâtre. Il cristallise dans le système hexagonal compact ($a = 0,266\text{nm}$, $c = 0,493\text{nm}$), sa densité est $\rho = 7,3 \text{ g/cm}^3$. Les caractéristiques mécaniques du zinc dépendent fortement de sa composition et des conditions de laminage [3]. Le zinc améliore la résistance mécanique et la dureté du cuivre tout en abaissant son prix de revient.

I.1.3. Le laiton (alliage Cu-Zn)

Les laitons ce sont les alliages de cuivre et de zinc contenant de 5 à 45% en poids de zinc et éventuellement d'autres éléments tels que le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le fer, le silicium, le nickel ou l'arsenic qui, ajoutés en faible proportion, améliorent certaines propriétés mécanique et physique [4]. Il existe un grand nombre de types de laitons utilisés dans l'industrie. Ces alliages, sont

utilisés pour la production de très différents dispositifs techniques. Et selon l'application, différents constituants sont ajoutés à ces alliages de cuivre afin d'obtenir des propriétés très spécifiques qui correspondent à la destination concernée [5].

Les alliages industriels contiennent de 5 à 40 % de zinc se classent en deux catégories [5] :

- Les laitons monophasés dont la teneur en zinc est généralement inférieure à environ 32 %; ils sont constitués de grains de solution solide de Zn dans Cu;
- Les laitons biphasés dont la teneur en zinc est généralement supérieur à environ 32 %; ils sont constitués de grains de solution solide de Zn dans Cu et de grain de phase β (phase cubique centrée voisine de Cu-Zn qui peut s'ordonner à basse température). Ils peuvent contenir des additions d'autres éléments d'alliages.

1.1.3.1. Principaux familles de laiton

Le diagramme de phase du système cuivre- zinc (Figure I.1) montre que le comportement à la solidification de cet alliage dépend de la concentration en zinc. On distingue généralement trois familles principales de laitons [6] :

(a) Les laitons binaires. On appelle ainsi ceux qui ne contiennent que du cuivre et du zinc. En pratique industrielle, ces laitons contiennent 5 à 40 % de zinc. Ceux contenant de 5 à 37 % de zinc sont monophasés (une seule phase α) et les laitons contenant de 37 à 40 % sont biphasés ($\alpha + \beta$). Les laitons contenant 37 % de zinc peuvent être soit monophasés, soit biphasés, en fonction des traitements thermiques (diagramme d'équilibre cuivre-zinc).

(b) Les laitons au plomb : contiennent environ 40 % de zinc et de 1 à 3 % de plomb. Ils sont parmi les matériaux qui présentent la meilleure aptitude au décolletage. En effet, le plomb étant pratiquement insoluble dans les laitons est disséminé en fins nodules qui provoquent une bonne fragmentation des copeaux lors des opérations de décolletage sur tour automatique. Ils constituent avec addition de plomb la référence absolue en matière d'usinage des métaux.

(c) Les laitons spéciaux : ces laitons sont obtenus par addition d'un ou plusieurs éléments aux laitons simples. Ces additions ont généralement pour but :

- soit d'améliorer les propriétés mécaniques (additions de Fe, Mn, Ni, Al, Si) ;
- soit d'améliorer la tenue à la corrosion (addition de Al, Sn avec faible quantité d'arsenic, ce dernier élément évitant la dézincification des laitons monophasés). Ces éléments modifient également les propriétés et les proportions relatives des phases. Ainsi que Sn, Al et Si augmentent la proportion de phase β alors que Ni, Fe et Mn augmentent également la proportion de phase α [5].

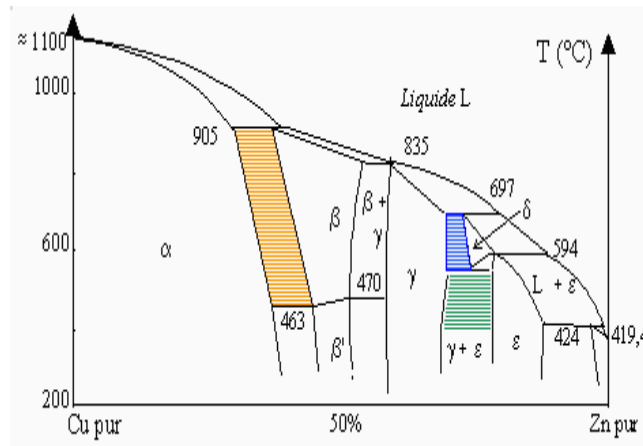


Figure I.1: Diagramme d'équilibre des laitons binaires [8].

1.1.3.2. Domaines d'application du cuivre et ses alliages

Les propriétés du cuivre et de ses alliages font de ces métaux une ressource naturelle très utilisée : dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'Euro.

1.1.4. Propriétés des laitons

1.1.4.1. Propriétés physiques et mécaniques

Chaque famille de laiton présente des propriétés physiques et mécaniques spécifiques différentes des autres familles. La majorité des propriétés physiques et mécaniques des laitons dépendent directement du pourcentage en zinc [5]. D'une manière générale, les alliages du système binaire Cu-Zn possèdent un ensemble étonnant de caractéristiques, dont résistance mécanique et malléabilité, etc. Ils possèdent, de plus, de bonnes propriétés quant aux déformations à chaud et à froid, et une faible perméabilité magnétique [5].

Les laitons riches en cuivre ($\text{Cu} > 63\%$) ont une excellente aptitude à la déformation à froid. L'allongement des produits en laiton peut varier de 15% pour la qualité dure, à 70% pour les recuits. Les feuilles et bandes en laiton peuvent être pliées jusqu'à 180° avec un recuit adéquat [7].

1.1.4.2. Propriétés électrochimiques de cuivre, de zinc et de laiton

(a) Cas du cuivre

Le diagramme d'équilibres tension-pH pour le système Cu-H₂O [8], montre l'existence de trois domaines d'immunité, de corrosion et de passivation (Figure I.2a).

- *Le domaine de corrosion* : en solution acide, le diagramme prévoit la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^{+2} instables qui se transforment ensuite par dismutation en ions Cu^+ ; alors qu'en solution alcaline, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO_2^- ou cuprite CuO_2^{2-} .

- *Le domaine de passivité.* La corrosion de cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- *Le domaine d'immunité* où la forme la plus stable est le métal.

L'existence d'un domaine de stabilité du cuivre commun avec celui de l'eau fait apparaître le caractère noble du métal. En présence d'oxydants, il est attaqué en milieu acide ou fortement alcalin, par contre il est passivé en solutions sensiblement neutres ou légèrement alcalines. En présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'une couche d'oxyde qui devient par la suite poreuse de couleur brun-verte [8].

(b) Cas du zinc

Le diagramme potentiel-pH du système zinc-eau fait apparaître à trois domaines (fig. I.2b) :

- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.
- Un domaine de passivité : la corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxyde qui protègent ce métal, en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- Un domaine de corrosion : en solution acide, le diagramme prévoit la dissolution du zinc avec formation d'ions zinciques Zn^{2+} . Tandis qu'en solutions alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates $HZnO_2^-$, ou bizincates ZnO_2^{2-} .

Du point de vue thermodynamique, l'absence de domaine de stabilité du zinc commun avec celui de l'eau fait ressortir le caractère peu noble du métal qui se dissout spontanément dans des solutions acides, neutres ou basiques. Le diagramme préconise que cette réaction est associée à la réaction de réduction des protons H^+ avec dégagement d'hydrogène [8]. Par ailleurs, dans la zone des pH neutres ou faiblement basiques, la dissolution du zinc est accompagnée de la formation d'oxyde ou de hydroxyde qui en se développant à la surface du métal en ralentissant ainsi le processus de corrosion.

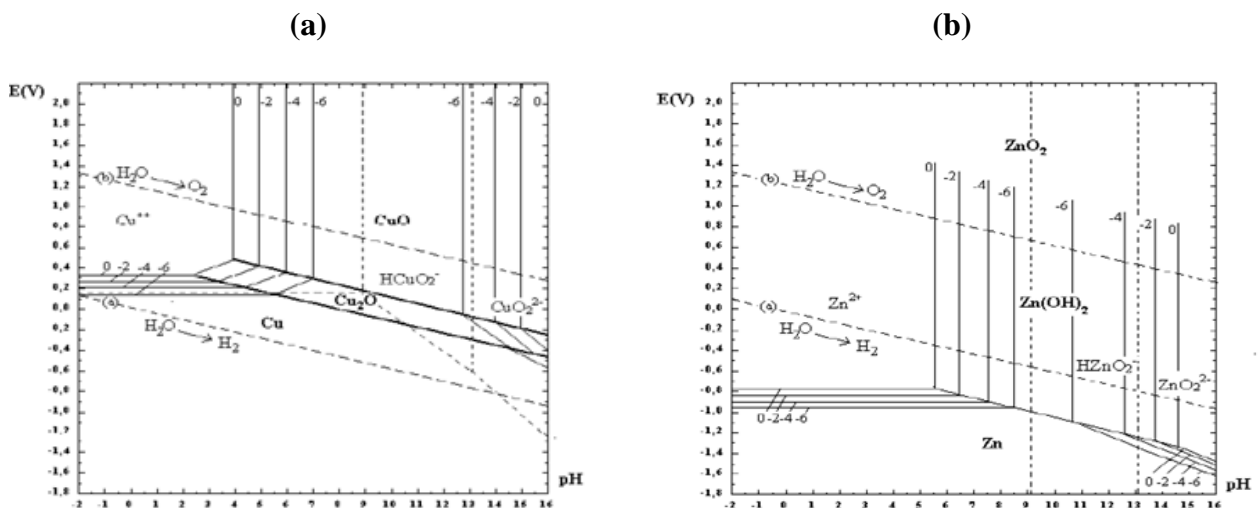


Figure I.2. Diagrammes d'équilibres tension-pH des systèmes : (a) Cu-H₂O et (b) Zn-H₂O à 25°C [8].

(c) Cas de l'alliage du cuivre-zinc

Dans le cas des alliages Cu-Zn, la superposition de leur diagrammes d'équilibre potentiel-pH, montre l'existence d'une zone dans la quelle le zinc peut se dissoudre alors que le cuivre est dans son état d'immunité ou de passivité, il s'agit en particulier du milieu peu oxydant acide ou légèrement alcalin, cette attaque préférentielle résulte du caractère amphotère d'hydroxyde de Zn.

I.2. La corrosion des métaux

I.2.1. Définition

Le terme de corrosion provient du latin « corrodere », qui signifie ronger, attaquer. La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 80 44 du 15 août 1999 montre explicitement qu'il s'agit d'un processus résultant de l'interaction physico-chimique entre un matériau et un milieu environnant «entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant induire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont il font partie» [9].

Un métal ou un alliage donné, en contact avec un milieu aqueux, peut se trouver dans l'une des trois situations suivantes [10] :

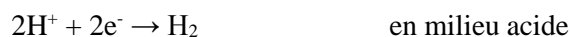
- Il peut être en état de corrosion *localisée* ou *généralisée*. Les atomes du métal peuvent alors quitter le réseau cristallin;
- Il peut être en état *d'immunité*. Les atomes du métal sont comme bloqués et ne peuvent pas quitter le réseau cristallin ;
- Il peut être en état de *passivité*. Un film d'oxyde protecteur se forme à l'interface métal-électrolyte, et peut être, par lui-même, protecteur.

Dans un phénomène de corrosion, deux réactions se produisent simultanément sur la surface des matériaux :

Au site anodique se produit l'oxydation du métal, qui se corrode et se dissout selon la réaction:



Au site cathodique, la réaction de réduction d'une espèce présente dans le milieu corrosif (O₂, H₂O ou H₂) se produit :



I.2.2. Les différentes formes de corrosions

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres [11]:

- La composition chimique et microstructure du métal.
- La composition chimique de l'environnement.
- Les paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- La sollicitation mécanique (contraintes, chocs, frottement, etc.)

La corrosion peut être soit *généralisée* (ou *uniforme*) sur toute la surface du matériau, soit *Localisée* dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

1.2.2.1. Corrosion uniforme ou générale

C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu corrosif.

1.2.2.2. Corrosion localisée

La corrosion est dite localisée lorsqu'elle se concentre «préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [9]. Ainsi, les chercheurs [11] ont subdivisée ce type de corrosion en huit catégories

- **La corrosion galvanique** (appelée aussi corrosion bimétallique) est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux.
- **La corrosion cavernieuse** qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.
- **La corrosion par piqûres** est produite par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.
- **La corrosion sélective** est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- **La corrosion inter granulaire** est une attaque sélective aux joints de grains.
- **La corrosion érosion** est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.
- **La corrosion sous contrainte** est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.
- **La corrosion fatigue** est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

I.3. Protection des métaux contre la corrosion

Les matériaux peuvent être protégés des agressions de leur milieu de mise en service par des actions diverses, tant aux niveaux métallurgique et structural qu'aux niveaux électrochimique et environnemental.

Trois degrés d'actions sont identifiés [11, 12]:

- Actions sur le matériau, de manière intrinsèque, en modifiant sa composition ou sa microstructure ou bien en l'isolant de son environnement par un revêtement métallique, organique ou par anodisation.
- Actions sur l'environnement, en lui incorporant des inhibiteurs de corrosion ou en évitant l'accumulation d'humidité dans la structure.
- Actions sur le processus électrochimique de corrosion, par protection cathodique.

L'utilisation des inhibiteurs organique ou inorganique est la méthode la plus utilisée pour protéger les métaux contre la corrosion.

I.3.1. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [13].

L'ajout d'inhibiteur en petites quantités à l'environnement corrosif va abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier par action sur le milieu ou la surface du métal. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu [13, 14].

I.3.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [15]:

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

(a) Nature des molécules de l'inhibiteur

(a1) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [15]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont : le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels

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

(a2) Les inhibiteurs inorganiques

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,.. [15]. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [16].

(b) Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) voire les deux (figure I.3) [16].

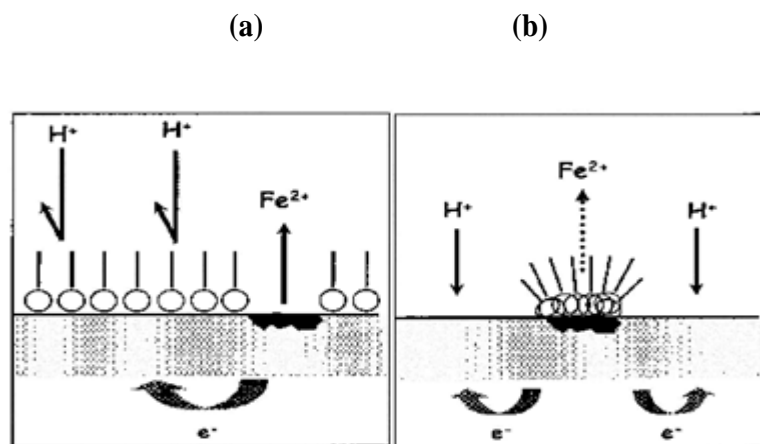


Figure I.3 : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [26].

(a) blocage des sites cathodiques, (b) blocage des sites anodiques

(c) Mécanismes d'action interfaciale

(c1) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

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

distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [16].

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer [17]:

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

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

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [17].

(c2) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [16, 17]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.



I.4. Synthèse bibliographique et objectif de travail

Les phénomènes de dissolution des laitons ont été étudiés dans de très nombreuses solutions telles que les solutions neutres de nitrate de sodium [18], les solutions ammoniacales [19], et fréquemment la solution de Mattsson [20], les solutions de nitrite [21-27], les solutions tampon acide orthoborique/tétraborate de sodium (éventuellement avec un ajout d'ions chlorures) [28-30], des solutions d'acide sulfurique [31-33] ou de potasse [34].

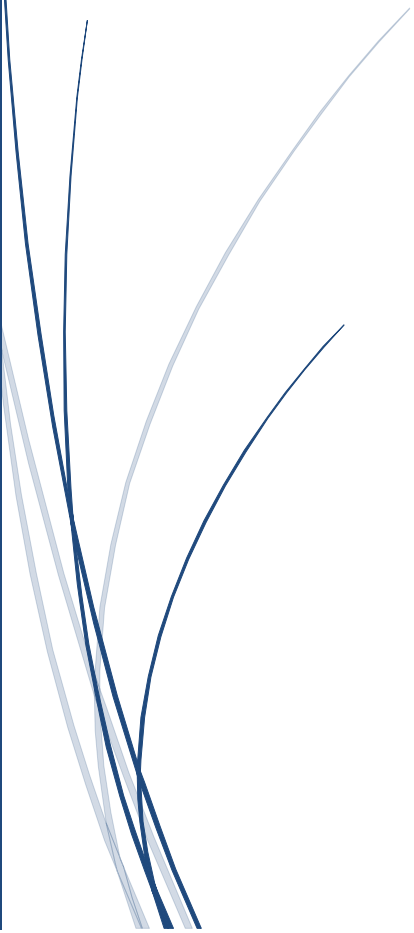
Différentes publications et normes (ASTM G37-98, 2011) [34], font état d'essais réalisés sur des laitons en milieu aqueux dans la solution dite de Mattsson composée de $(NH_4)_2SO_4$ (0.5 mol/L), NH_4OH (1

mol/L), CuSO₄ (0.078 mol/L) avec un pH ajusté à 7.2 par ajout de H₂SO₄ et NaOH. L'intérêt de cette solution ammoniacale repose en grande partie sur les phénomènes de complexation du Cu(NH₃)₅²⁺ et Zn(NH₃)₄²⁺ qui réduisent sensiblement le domaine de stabilité du Cu et du Zn.

Dans le présent travail, notre attention est focalisée sur l'étude du comportement électrochimique du laiton dans un milieu neutre de sulfate de sodium en présence d'un inhibiteur inorganique le hydrogénophosphate de sodium (DSHP, Na₂HPO₄.12H₂O) par différentes méthodes électrochimiques.



Chapitre II : la partie expérimentale



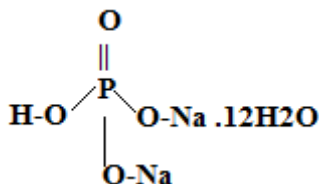
Chapitre II. Partie expérimentale

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux, les solutions électrolytiques, les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques utilisées pour réaliser le présent travail de mémoire de Master.

II.1. Produits chimiques utilisés

Nous avons utilisés les produits chimiques suivants :

- Sulfate de sodium Na_2SO_4 (Prolabo),
- Di-Sodium-hydrogène-phosphate $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo),



II.2. Préparation de surface

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons de laiton (cuivre et zinc) ont été polis mécaniquement au papier abrasif SiC de granulométries successives : 1200, 3000 et 5000. Entre chaque deux étape la surface d'électrode est rincée abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, quelle que soit la gamme de polissage appliquée, la surface d'électrode est ensuite rincée, abondamment, avec de l'eau distillée et transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

II.3. Dispositifs expérimentaux

II.3.1. Equipement électrique

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental constitué par un potentiostat-galvanostat de marque voltalab 80 (PGZ 402), qui permet les différentes mesures électrochimiques. Il est assisté par un micro-ordinateur, relié à une interface adéquate, dotée d'un logiciel «Voltmaster 4» permettant l'acquisition et le traitement des données ainsi que la détermination des différents paramètres électrochimiques. Ce dispositif est en contact d'une cellule électrochimique à double paroi qui contient la solution électrolytique et les trois électrodes (Figure II.1).

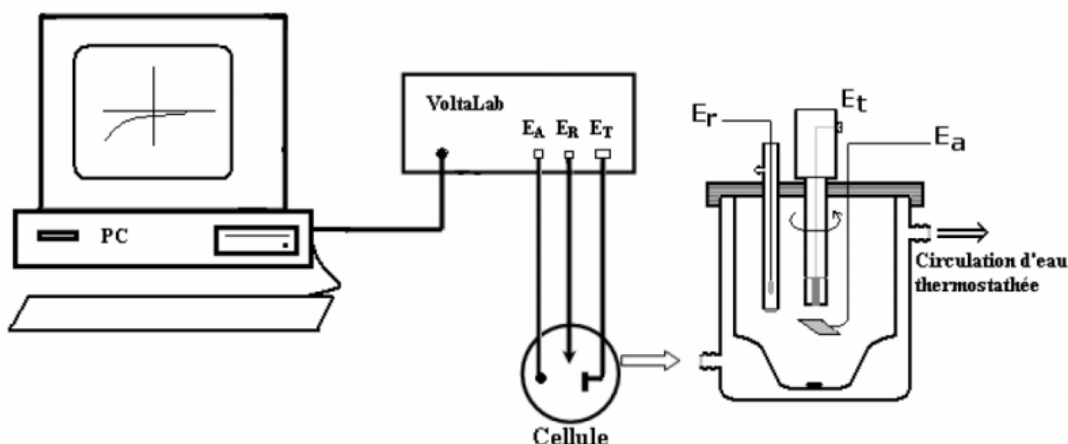


Figure II.1. Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.

II.3.2. Cellule électrochimique

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques à double paroi de forme conique en verre d'une capacité de 100 ml. Elle est munie d'un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à 25 ± 1 °C par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'un couvercle avec cinq ouvertures permettant de disposer nos électrodes et de contrôler la température de la solution. Les électrodes utilisées sont :

- **Électrode de référence**

Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail. Son potentiel par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH) est 0.244V.

- **Électrode auxiliaire**

La contre électrode est constituée d'une plaque en platine de surface 0.24 cm^2 .

- **Électrode de travail**

L'électrode travail est une électrode de laiton (alliage Cu.60%-Zn.40%) de surface géométrique de 0.19625 cm^2 . Pour la comparaison nous utilisons une électrode de cuivre pur de surface géométrique de 0.2826 cm^2 et une électrode de zinc pur de surface géométrique de 0.36 cm^2 .

II.4. Les techniques électrochimiques de caractérisation

II.4.1. Potentiel en circuit ouvert

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. Le potentiel mesuré dans ce cas est appelé potentiel à l'abandon ou libre

puisque on mesure ce potentiel en absence de toute sorte de courant imposé au système. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus au cours du temps à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou passivation [35].

II.4.2. La Voltampérométrie

La voltammétrie est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel [35].

En voltammétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant I est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $I = f(E)$ obtenues sont appelées voltamperogrammes. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant I dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique (I_f) et le courant capacitif (I_c). On distingue deux types principaux de voltampérométrie [36]:

- La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I (Figure II.2a). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée.

- La voltammétrie cyclique (CV : cyclic voltammetry) qui est basée sur un balayage linéaire aller/retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $I = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé (Figure II.2b). Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

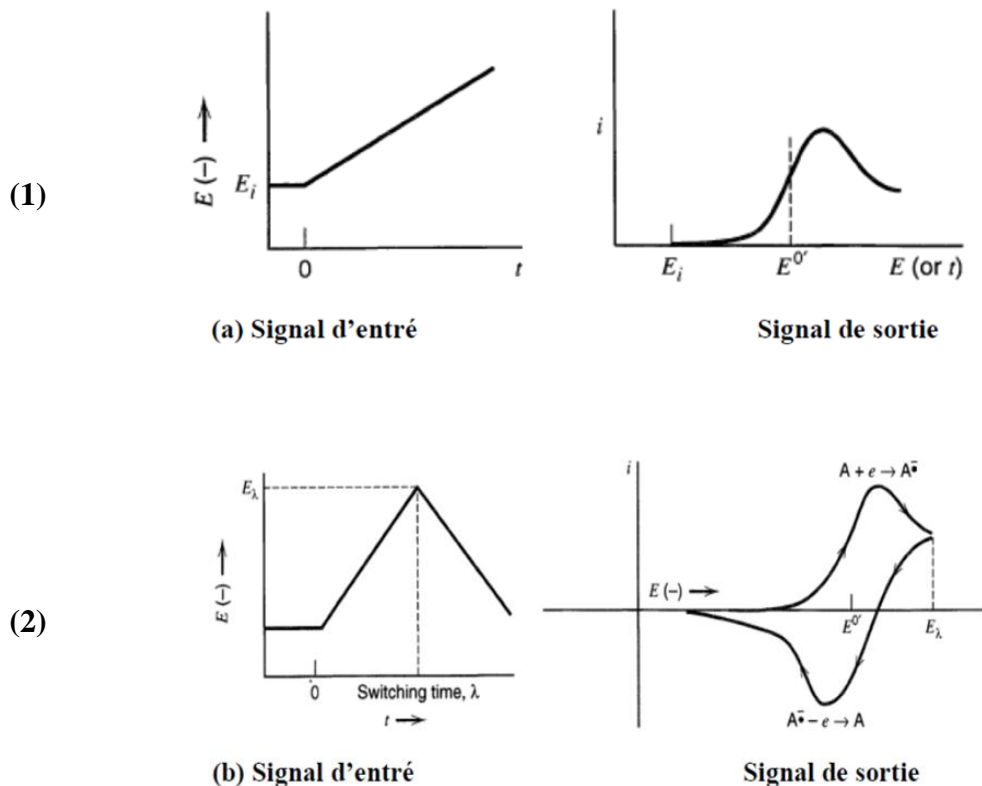


Figure II.2. Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie (1) linéaire et (2) cyclique [35].

II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique importante dans la caractérisation et l'analyse des systèmes électrochimiques. L'interprétation des résultats expérimentaux permet d'expliquer des phénomènes interfaciaux [36].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (Figure II.3).

Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée qui est généralement le potentiel à l'abandon obtenu après 2 heures d'immersion dans la solution. Les diagrammes d'impédance sont tracés entre 100 kHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV en raison de 10 points par décade. Pour déterminer les grandeurs électrochimiques (capacité de la double couche (ou CPE), la résistance de transfert de charge, Warburg etc) des circuits équivalents sont développés.

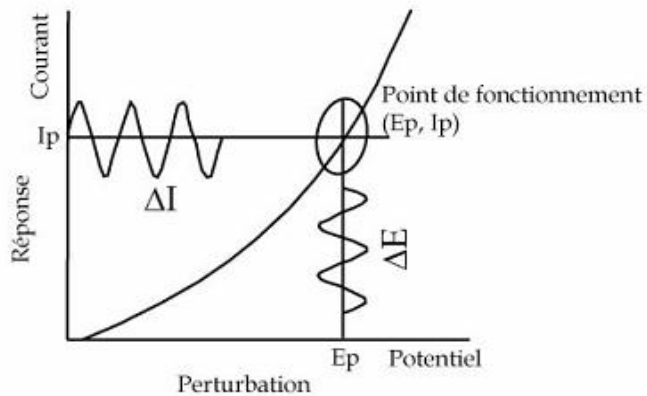


Figure.II.3. Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire [36].

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re}Z, \text{Im}Z$) [37]:

$$Z(\omega) = |Z| \exp j \varphi = \text{Re}Z + j \text{Im}Z$$

Les relations entre ces quantités sont :

— d'une part,

$$|Z|^2 = (\text{Re}Z)^2 + (\text{Im}Z)^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \arctan (\text{Im}Z/\text{Re}Z)$$

— d'autre part,

$$\text{Re}Z = Z \cos \varphi \quad \text{et} \quad \text{Im}Z = Z \sin \varphi$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées (Figure III.4) [37]:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $\text{Im} Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re} Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

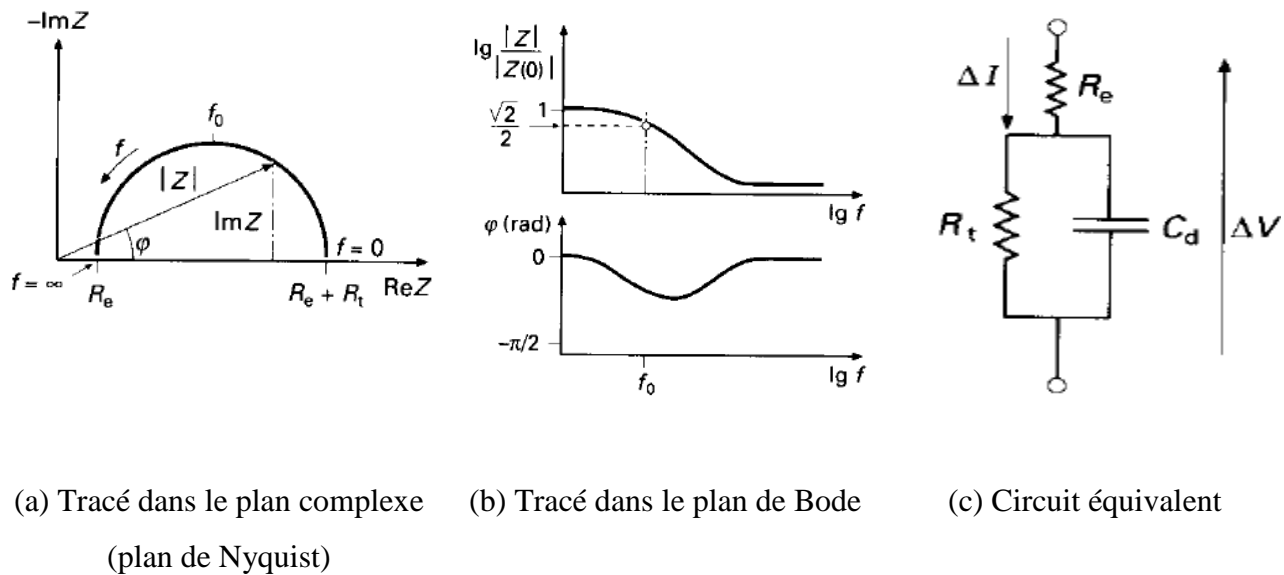


Figure III.4. Circuits équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [37].
 C_d : capacité de double couche, R_e résistance de l'électrolyte et R_t résistance de transfert de charge

II.4.4 Evaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel et les densités de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. L'équation de Butler-Volmer pour une réaction électrochimique redox est donnée par la relation suivante :

$$I = I_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]$$

I : le courant global de la réaction.

I_0 : le courant d'échange.

η : la surtension.

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday.

R : constante des gaz parfaits.

α, β : coefficient de transfert anodique et cathodique respectivement.

II.4.4.1. Méthode des droites de Tafel

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire que le courant anodique est très grand par rapport au courant cathodique ou l'inverse. Dans ce cas, deux relations peuvent être tirées :

Cas 1 : $I_a \gg |I_c|$

$$I = I_a = I_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]$$

Cas 2 : $I_a \ll |I_c|$

$$I = |I_c| = I_0 \left[- \exp \left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]$$

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η) et le logarithme de la densité de courant par la relation [35]. La figure II.5a présente un exemple typique des droites de Tafel pour un système redox.

II.4.2.2. Méthode de la résistance de polarisation (Stern et Geary)

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel naturel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p inverse de la pente (Figure II.5b). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geary [36].

La pente de la droite de $I = f(E)$ nous permet d'obtenir la résistance de polarisation R_p (Figure II.5b):

$$\Delta i / \Delta E = 1/R_p$$

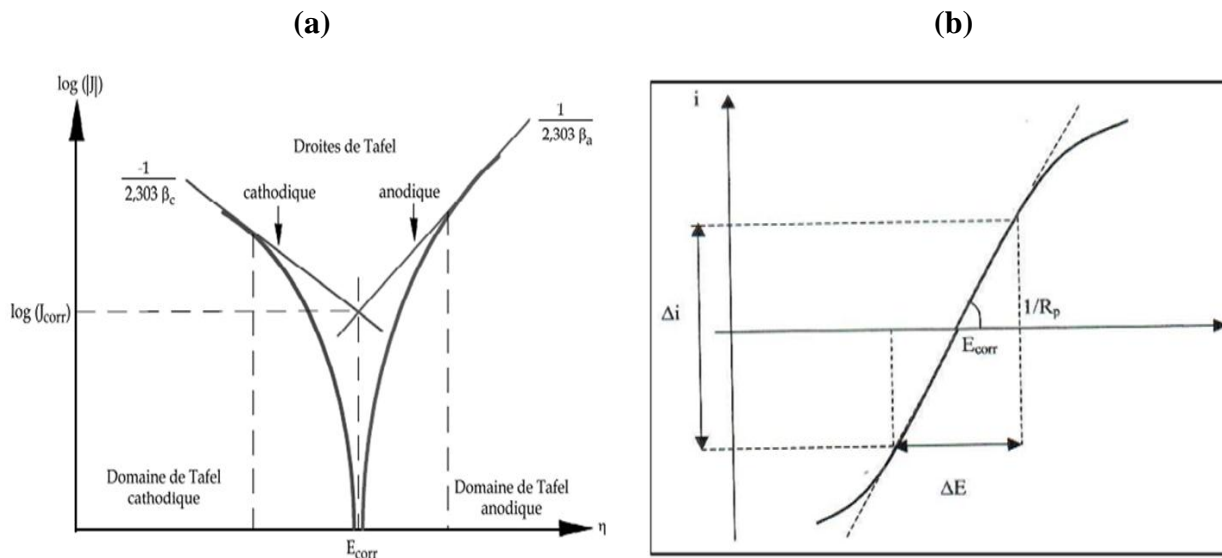


Figure II.5. Détermination du courant de corrosion par la méthode (a) des droites de Tafel, (b) la résistance de polarisation [36].



Conclusions générale

Conclusion générale

Dans ce travail de projet de fin d'étude, nous avons focalisé notre attention sur l'étude du comportement électrochimique d'électrode de laiton au contact d'une solution aérée de sulfate de sodium en présence et en absence des ions hydrogénophosphate de sodium (DSHP). Pour la comparaison, une étude a été également menée sur les deux constituants de laiton (le cuivre et de zinc). Pour mieux mener ce travail différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

A la fin de cette étude nous avons constaté que :

- ◆ Le potentiel à l'abandon (E_{ab}), pour le laiton, se décale dès le début d'immersion vers des valeurs positives pour stabiliser après une longue durée d'immersion autour d'une valeur proche de celle de cuivre. Ceci indique que le laiton se comporte comme le cuivre après 2h d'immersion.
- ◆ L'ajout des ions hydrogénophosphate mène au décalage du potentiel à l'abandon vers des valeurs négatives indiquant que ces espèces agissent principalement sur les sites cathodiques de surface de laiton.
- ◆ Les voltampérogrammes cycliques de ces électrodes dans le HPO_4^{2-} montrent que le processus de dissolution de cuivre contrôle le mécanisme réactionnel de dissolution du laiton.
- ◆ L'étude par les courbes potentiodynamiques de réduction des oxydes démontre que l'ajout des espèces inhibitrices conduit à la formation d'une couche mince et compacte.
- ◆ L'efficacité d'inhibition déterminée par les courbes de Tafel et par la spectroscopie impédance électrochimique est supérieure à 81 % pour 100mM HPO_4^{2-} indiquant que les ions phosphates inhibent fortement la corrosion de laiton par formation d'une couche passive sur la surface de substrat.
- ◆ Le contrôle de l'effet des ions HPO_4^{2-} sur la corrosion par piqure a été effectué par différentes concentrations d'inhibiteur. L'augmentation de la concentration en inhibiteur conduit au déplacement du potentiel de piqure (E_p) vers des valeurs nobles de potentiel et la différence ($E_p - E_{corr}$) devient de plus en plus assez grande. De plus le potentiel de repassivation E_{rep} est situé entre ceux entre les potentiels E_p et E_{corr} . Ceci indique que les ions HPO_4^{2-} inhibent efficacement la corrosion par piqure et que le film d'oxyde peut se reformer.
- ◆ L'augmentation de la durée d'immersion démontre la formation d'une couche passive compacte.



Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H. De Leiris, « Métaux et alliages », Tome III, Masson et Cie, Paris, 1971.
- [2] J-M. Dorlot, J-P. Baïlon, J. Masounave, « Les Matériaux », L'école polytechnique de Montréal, Canada, 1986.
- [3] P. Pascal, Nouveau Traité de chimie minérale, Tome II, Ed. Masson et Cie, 1957.
- [4] R. Karpagavalli, R. Balasubramaniam, *Corros. Sci.* 49 (2007) 963.
- [5] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot «Propriétés du cuivre et de ses alliages». M333 (1988).
- [6] J. Barbery, « Données numériques sur le cuivre et ses alliages corroyées », technique de l'ingénieur. M433 (1987).
- [7] B. Hocheid et P. Poupeau, Technique de l'ingénieur, M70, (1976).
- [8] M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C, Gautier. Villars (1963).
- [9] ISO 8044, Corrosion des métaux et alliages- termes principaux et définitions. Norme internationale, 1999, Numéro de référence ISO 8044, 1999 (E/F/R). Genève, Suisse.
- [10] D. Petroconino « Protection anodique. Protection cathodique », Techniques d'ingénieur, Corr. 1010 (1979).
- [11] M. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill International Ed., New York (1987).
- [12] L. Antropov, Electrochimie théorique, edit Mir Mosco 1974
- [13] Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [14] M. L. Gough, *Corrosion*, 104 (1999) 99.
- [15] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [16] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p. 28-41.
- [17] C. Fiaud. «Inhibiteur de corrosion », Université Pierre et Marie Curie, ENSC, paris, Technique de l'ingénieur, Traité corrosion-vieillessement, vol .cor1005, 2006, pp 1-14
- [18] S. A. Fernandez, et Alvarez, M. G. *Corros. Sci.* 53(2011) 82-88.
- [19] E. Brandl, *Materials and Corrosion.* 60 (2009) 4
- [19] E. Mattsson, R., Holm, L. Hassel, *The use of synthetic environments for corrosion testing, ASTM STP 970.* American Society for Testing and Materials, 1988, pp. 152-164.
- [21] J.Yu, R. N. Parkins, *Corros. Sci.* 27(1987) 159.
- [22] Yu, J., R. N. Parkins, *Corros. Sci.* 27(1987), 141.
- [23] R.B. Rebak, R.M. Carranza, J. R. Galvele, *Corros. Sci.*28(1988) 1089.
- [24] R. M. Carranza, J. R. Galvele, *Corros. Sci.* 28(1988) 851.
- [25] A. T. Cole, R. C. Newman, K. Sieradzki, *Corros. Sci.* 28(1988) 109.
- [26] M. G. Alvarez, *Corros. Sci.* 47(2005) 1643.
- [27] E. A. Ashour, B. G. Ateya, *Corros. Sci.*37(1995) 371.
- [28] Jr., S.D. Reynolds, F.W. Pement, *Mater. Performance.* 13 (1974) 21.

- [29] J. Morales, P. Esparza, G. T. Fernandez, S. Gonzalez, J. E. Garcia, J. Caceres, R. C. Salvarezza, A. J Arvia, *Corros. Sci.* 37(1995) 231.
- [30] J. Morales, G. T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Corros. Sci.* 37 (1995) 221.
- [31] T. J. Kagetsu, W. F. Graydon, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 709.
- [32] J. W. Bumbulis, W. F. Graydon, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 1130.
- [33] L. Burzynska, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1053.
- [34] M. Biton, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B555.
- [35] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
- [36] H. H. Girault, *Electrochimie*, Presses polytechnique et universitaires romandes (2001).
- [37] C. Gabrielli, *Mesures d'impédances*, Techniques de l'Ingénieur, PE 2 210 (1996).
- [38] K.M. Ismail, S.S. El-Egamy, M. Abdelfatah, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 663.
- [39] L.M. Rice-Jackson, G. Horanyi, A. Wiekowski, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 753.
- [40] M. B. Valcarce, S. R. D. Sanchez, M. Vazquez, *Corros. Sci.* 47 (2005) 795.
- [41] I. Milosev, H. H. Strehblow *J. Electrochem. Soc.* 150(11) (2003) B517.
- [42] M.A. Amin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1265.
- [43] L. Sziraki, E. Szocs, Zs. Philbath, K. Papp, E. Kalman, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3743.
- [44] L. Sziraki, A. Sziraki, I. Geroes, Z. Vertesy, L. Kiss, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 175.
- [45] C. Deslouis, M. Duprat, C. Tulet-Tournillon, *J. Electroanal. Chem.* 181 (1984) 119.
- [46] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 509.
- [47] M. B. Valcarce, S. R. D. Sanchez, M. Vazquez, *Corros. Sci.* 47 (2005) 795.
- [48] K. M. Ismail, R. M. Elsherif, W. A. Badawy, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5151–5160
- [49] M.B. Valcarce, S.R. de Sanchez, M. Vazquez, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1999.
- [50] C.P. De Pauli, O.A.H. Derosa, M.C. Giordano, *J. Electroanal. Chem.* 86 (1978) 335.
- [51] C. Cachet, C.P. De Pauli, R. Wiart, *Corros. Sci.* 25 (1985) 493.
- [52] H.W. Pickering, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1107.
- [53] G.T. Burstein, G. Godo, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 912.
- [54] L.G. Sillen, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publications No. 17, The Chemistry Society, London, 1964.
- [55] M. Yamaguchi, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.* 37 (1995) 571.