

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**N0: ...**



**DOMAINE: Sciences de la matière**

**FILIERE: Chimie**

**OPTION: Chimie Des Matériaux**

**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du**  
**diplôme de : MASTER**

**Par:**

**AHDIBI ZOUBIDA**

**ZITOUNI ISMAHAN**

**ETUDE DU COMPARTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN**  
**ALLIAGE DE CUIVRE DANS UN MILIEU NEUTRE**

**Soutenu devant le jury composé de:**

<b>Dr S. YOUSFI</b>	Université de M'sila	Promotrice
<b>Dr C. MOKRANI</b>	Université de M'sila	Président
<b>Dr F. NESSARK</b>	Université de M'sila	Examinatrice

**Année Universitaire : 2021 /2022**

# REMERCEMENTS

*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...*

*Nous tenons à remercier sincèrement **Dr. Yousfi Samia**, notre rapporteuse qui nous a aidés et travaillé avec nous main dans la main. Nous exprimons notre gratitude pour ses précieux conseils qui nous a guidés dans l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude. Et orientations dans notre travail.*

*Nous tenons également à remercier le **Dr Mokrani Cheikh** pour l'honneur qu'il nous a accordé en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

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

*Nous ne laisserons pas cette occasion passer, sans remercier tous les ingénieurs de laboratoire de chimie.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous nos proches qui nous ont soutenus et encouragés.*

*Un grand merci à nos collègues et amis pour les agréables moments passés ensemble, nous les remercions pour leur confiance, leur disponibilité et leur fidélité.*

*Enfin, Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.*

*Zoubida et Issmahian*

## *Je Dédie Cette Mémoire à ...*

A mon très cher père **AHDIBI NADJI** aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et jusqu'aux maintenant. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Dieu te protège, et t'accorder par la santé, le bonheur et longue vie inchaallah.

A ma très chère mère **ABDELBASSIR RABIAA** affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Je te dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chers frères **ABDELHAMID** mon soutien et ma force dans la vie, et **BARAA** il est tout simplement incroyable je ne peux pas imaginer ma vie sans lui et le meilleur cadeau que mes parents m'ont jamais offert, je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chères sœurs **HADJER, NOUSSAIBA, HALIMA** et **KHANSA** qui ont partagées la vie avec moi dans son aigre-doux, se sont tenues à mes côtés à chaque pas, celles avec qui je suis plus grand et d'elles je dépends, avec leur présence je gagne la force et l'amour sans limites, et celles avec qui je connaissais le sens de la vie.

A mes amis **ZINEB, ISMAHAN, NIHAD, HADJER, KHAWLA**, et **ASMA** qui ont fait preuve de fraternité et qui se sont distingués par leur loyauté et leur générosité, à ceux qui les ont accompagnés dans les chemins heureux et tristes de la vie universitaire, j'ai marché, et à ceux qui m'ont accompagné sur le chemin du succès et du bien. Et A mon amie proche et lointaine **MAISSA**.

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

*Zouzou*

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents, ma mère **BELARIBI NOURA** la couronne de ma tête et mon père **ZITOUNI DJALLOUL** mon soutien dans cette vie.

A mes sœurs **ASMA**, **SANAA** et **INES**

A mes frères **ABD AL SALAM ANIS** et **MOHAMED YASSER**.

A ma chère binôme **AHDIBI ZOUBIDA** ainsi toute sa famille.

A mes chères amies **BEN KOUIDER NIHAD** et **FERHATI HADJER**

A mon collègue **KHADRAOUI SOHEYB**.

*ISMAHAN*

# *SOMMAIRE*

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I: Revue Bibliographique</b> .....	3
I.1.Introduction .....	3
I.2.Les alliages de Cuivre fortement liés (les laitons).....	3
I.3.Les différents types des laitons.....	3
I.4. Propriétés des laitons .....	5
I.4.1. Propriétés physiques et mécaniques des laitons binaires .....	5
I.4.2.Propriétés électrochimique d'alliage (Cu-Zn) .....	6
I.5.La corrosion des métaux.....	10
I.5.1.Les différents types de corrosion.....	11
I.5.1.1.La corrosion uniforme .....	11
I.5.1.2. La corrosion localisée.....	11
I.6. Les inhibiteurs de corrosion .....	12
I.6.1. Définition d'un inhibiteur.....	12
I.6.2. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion .....	12
I.7. Classification des inhibiteurs.....	13
I.7.1 Selon leur nature chimique.....	13
I.7.2. Selon leur mode d'action.....	14
I.7.3. Selon la nature électrochimique du processus.....	16
I.8. Synthèse bibliographique et objectifs de travail.....	17
<b>Chapitre II: Partie Expérimentale</b> .....	18
II.1. Produits chimiques utilisés.....	18
II.2. Préparation de surface .....	18

II.3. Appareillage électrochimique et électrodes .....	18
II.3.1. Equipement électrique.....	18
II.3.2. Cellule électrochimique.....	19
II.3.3. Electrodes.....	19
II.3.3.1. Electrode de travail .....	19
II.3.3.2. Electrode de référence.....	19
II.3.3.3. Electrode auxiliaire .....	20
II.4.pH-mètrie .....	20
II.5.Techniques électrochimiques de caractérisations .....	21
II.5.1. Potentiel libre ou potentiel à l'abandon.....	21
II.5.2. La voltampérométrie .....	22
II.5.3. Les courbes de polarisation .....	23
II.5.3.1. Approximation exponentielle (lois de Tafel).....	24
II.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	25
<b>Chapitre III: Résultats Et Discussions.....</b>	<b>28</b>
III.1.Introduction.....	28
III.2.Comportement électrochimique de laiton dans le sulfate de sodium .....	28
III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon .....	28
III.2.2. Etude par voltampérométrie cyclique .....	31
III.2.3. Evolution des courbes de polarisation .....	34
III.2.4. Analyse par impédance électrochimique .....	36
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>40</b>
<b>Références.....</b>	<b>41</b>

# Introduction générale

---

## *Introduction générale*

Les alliages Cu-Zn, connus également sous le nom de laiton, sont les alliages à base de cuivre, les plus représentatifs de l'industrie moderne, sa consommation mondiale dépasse 18 millions de tonnes par an [1].

Les alliages Cu-Zn sont largement utilisés dans différentes applications industrielles telles que les échangeurs thermiques, tuyauterie de chauffage et les constructions marines. Ils occupent une place prépondérante dans l'industrie, grâce à ces propriétés physiques et mécaniques très importantes.

Les laitons binaires sont des alliages relativement nobles, leur résistance à la corrosion en milieu aéré est due à la formation d'un film protecteur, Malgré cette propriété d'auto protection, ces alliages peuvent subir une corrosion importante.

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques : forte teneur en ions (chlorure, sulfate, nitrate, ammonium, carbonate...), oxygène dissous, pH.

De ce fait, notre travail est consacré à l'étude du comportement électrochimique de l'alliage Cu-Zn dans un milieu aéré de sulfate de sodium tout en variant le domaine de pH, ainsi que l'étude de l'effet d'un inhibiteur inorganique (DSHP) sur le pouvoir de protection contre la corrosion.

Ce travail est divisé en trois parties essentielles comportant ainsi:

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique qui comprend des généralités sur les alliages de cuivre et leurs propriétés physiques et électrochimiques, La corrosion des métaux et des notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

# Introduction générale

---

Dans le deuxième chapitre, on a présenté les matériaux et les procédures expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de l'essentiel de nos résultats expérimentaux.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Revue

Bibliographique

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

## I.1. Introduction

L'étude du comportement électrochimique et la corrosion du laiton dans un milieu chimique bien déterminé, nous exhorte à connaître quelques informations bibliographiques sur le laiton.

Ce chapitre est consacré à la présentation des généralités sur le laiton, comme alliage de cuivre, la corrosion et la protection des métaux contre la corrosion en illustrant les types de corrosion, les inhibiteurs et leur mécanisme.

## I.2. Les alliages de Cuivre fortement liées (les laitons)

Les laitons 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 [2].

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 [3].

## I.3. Les différents types des laitons

Les alliages industriels contiennent de 5 à 40 % de zinc se classent en trois catégories [4].

### ❖ 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.

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

## ❖ 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  $\beta$  alors que Ni, Fe et Mn augmentent également la proportion de phase  $\alpha$  [3].

## ❖ Les laitons binaires :

Ceux qui ne contiennent que du cuivre et du zinc. En pratique industrielle Ces laitons contiennent 5 à 40 % de zinc. 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 par rapport à celle de la composition péritectique. Jusqu'à 33% (poids), la phase  $\alpha$  est la phase primaire et la phase  $\beta$  est formée par réaction péritectique. Au-delà de 33% en zinc, la solidification se fait par formation de dendrites  $\beta$ . Au cours du refroidissement, la phase  $\alpha$  se sépare de la phase  $\beta$ . Aux environs de 450-470°C, la phase  $\beta$  se transforme en phase  $\beta'$ . Cette transformation est liée au passage des atomes de zinc d'une structure aléatoire à une structure ordonnée dans le réseau. L'aspect de la micro structure n'est pas affecté par ce changement dont l'influence sur les propriétés mécaniques est négligeable [5] par conséquent, deux types de laitons binaires :

- **Les laitons monophasés** (jusqu'à 33% Zn).
- **Les laitons biphasés** (33 à 45% Zn) : la phase  $\beta'$  apporte une augmentation de résistance mécanique, une bonne usinabilité et une réduction de la ductilité. Il faut chauffer dans le domaine  $\beta$  pour les forger ou les laminier [6].

# Chapitre I: Revue Bibliographique

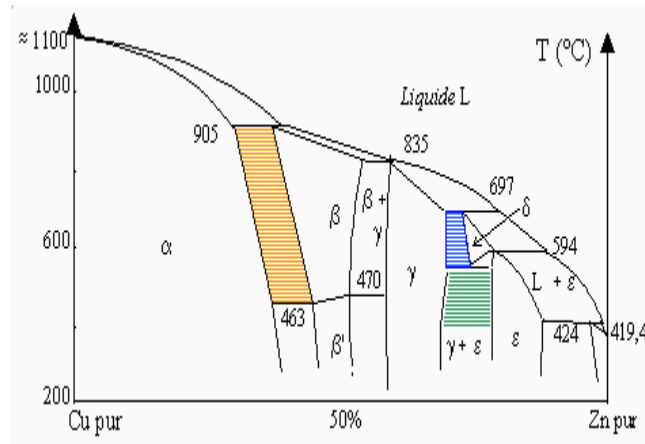


Figure I.1. Diagramme d'équilibre des laitons binaires [7].

## I.4. Propriétés des laitons

### I.4.1. Propriétés physiques et mécaniques des laitons binaires

La plupart des propriétés physiques et mécaniques des laitons simples sont influencées par la teneur en zinc. Les Additions de plomb, contrairement aux autres éléments d'addition (des traces), ne modifient pratiquement pas ces propriétés. Les propriétés physiques des principaux laitons binaires sont regroupées dans le tableau ci-dessous [4]:

# Chapitre I: Revue Bibliographique

Tableau I.1 : propriétés physiques des laitons binaires.

Laitons	Proprietes Physiques			
	Intervalle de fusion	Conductivité thermique	Conductivité électrique	Résistivité électrique
	°C	$\frac{Kcal.m}{m^2h^{\circ}C}$	%IACS <sup>(*)</sup>	$\frac{\Omega cm^2}{cm}$
CuZn5	1050-1065	202	56	$3.2.10^6$
CuZn10	1035-1045	162	44	$3.9.10^6$
CuZn15	1010-1025	137	37	$4.7.10^6$
CuZn20	985-1000	119	32	$5.4.10^6$
CuZn30	920-955	104	28	$6.2.10^6$
CuZn33	903-935	101	28	$6.2.10^6$
CuZn36	903-920	101	28	$6.2.10^6$
CuZn40	895-900	104	28	$6.2.10^6$

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 [8].

Les laitons riches en cuivre (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 [4,9].

## I.4.2. Propriétés électrochimique d'alliage (Cu-Zn)

### ➤ Cas du cuivre

Le diagramme d'équilibres tension-pH pour le système Cu-H<sub>2</sub>O [9], montre l'existence de trois domaines (Figure I.2a) :

- **Le domaine d'immunité** où la forme la plus stable est le métal.

## Chapitre I: Revue Bibliographique

---

- **Le domaine de corrosion** : en solution acide, le diagramme prévoit la dissolution du cuivre avec la formation des ions cuivreux  $\text{Cu}^{+2}$  instables qui se transforment ensuite par dismutation en ions  $\text{Cu}^{+}$ ; alors qu'en solution alcaline, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite  $\text{HCuO}_2^-$ , ou cuprite  $\text{CuO}_2^{2-}$ .
- **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.

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 [10].

### ➤ Cas du zinc

Le diagramme potentiel-pH du système zinc-eau fait apparaître à trois domaines (figure 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  $\text{Zn}^{2+}$ . Tandis qu'en solutions alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates  $\text{HZnO}_2^-$ , ou bizincates  $\text{ZnO}_2^{2-}$ .

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  $\text{H}^+$  avec dégagement d'hydrogène [10]. 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.

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

## ➤ Cas de l'alliage du cuivre-zinc

Dans le cas des alliages cuivre-zinc, la superposition des diagrammes d'équilibre potentiel-pH de cuivre et du zinc, montre l'existence d'une zone dans laquelle 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 de l'hydroxyde de zinc. En effet, cette explication est trop simpliste, elle tient compte seulement des potentiels d'abandon de chaque métal à l'état "brut" [10]. On souligne aussi que le domaine de passivation du zinc est très sensible à la nature du milieu : la présence éventuelle de gaz carbonique, d'anhydride sulfureux dissous, de l'élévation de température, du manque d'aération, de la stagnation et de la présence de chlorure sont autant de facteurs aggravant la dézincification des alliages cuivre-zinc.

Fondamentalement, deux mécanismes ont été proposés pour décrire la corrosion des alliages Cu-Zn :

- ◆ Dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie de la ré-déposition du cuivre sous forme d'une couche poreuse, ce qui conduit à une dézincification uniforme ou localisée.
- ◆ Dissolution préférentielle du zinc avec création de lacunes en surface. Ceci conduit à la formation de nouvelles phases riches en cuivre [11].

# Chapitre I: Revue Bibliographique

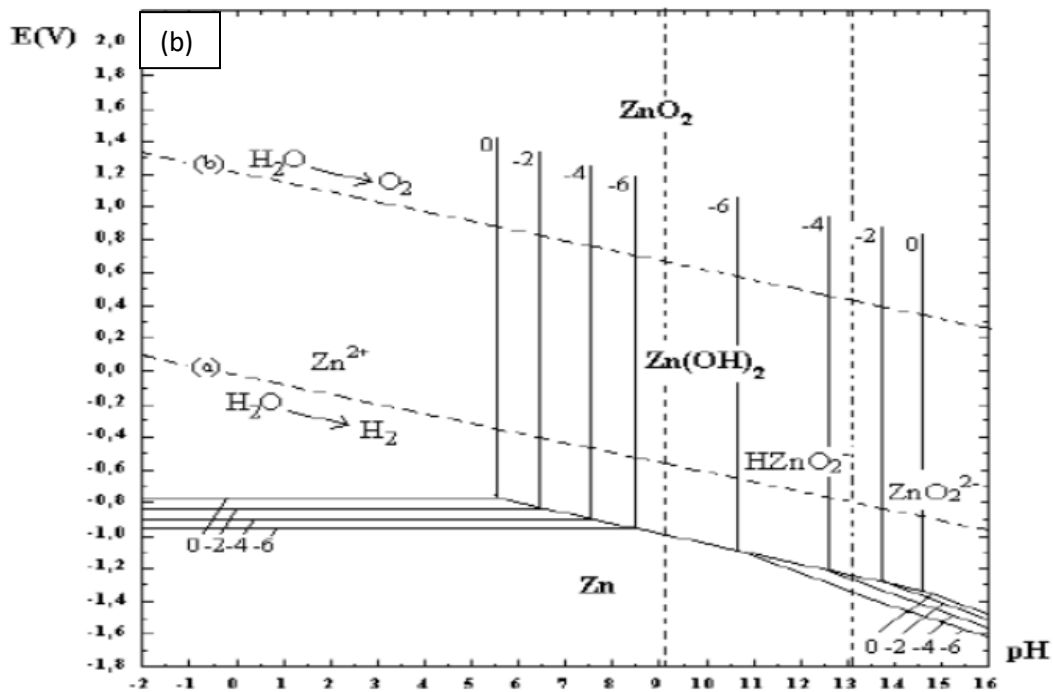
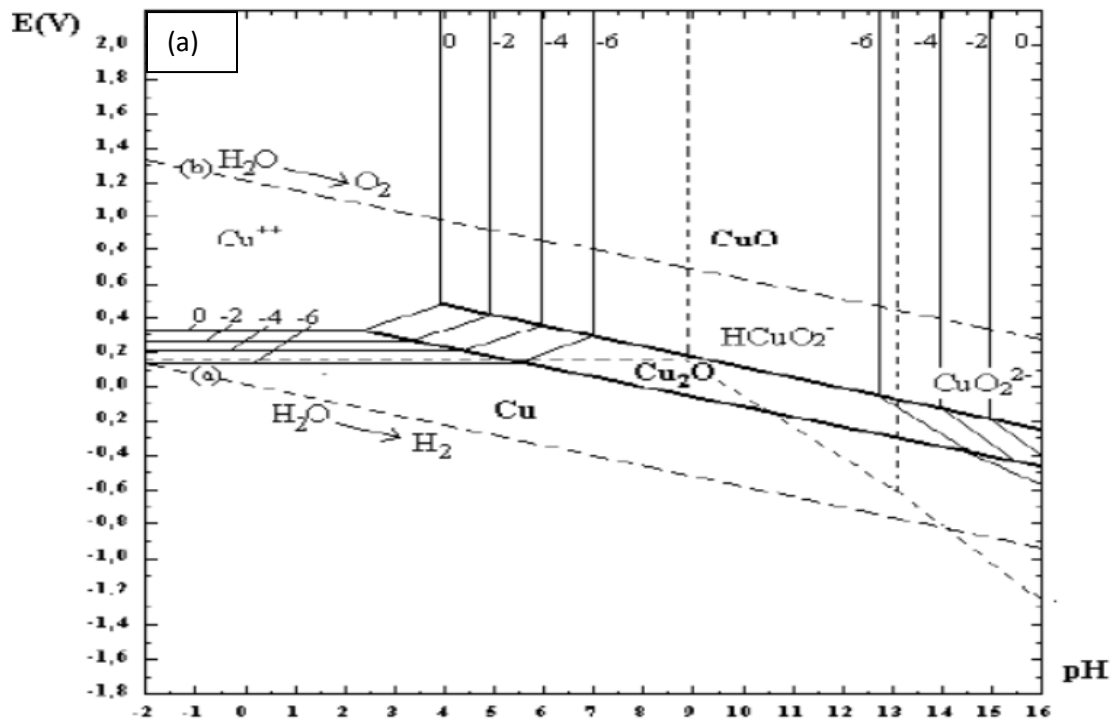


Figure.I.2. Diagrammes d'équilibres tension-pH du système (a) Cu-H<sub>2</sub>O et (b) Zinc à 25 °C [10].

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

## I.5. La corrosion des métaux

Par définition, la corrosion des matériaux est une dégradation électrochimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. Réellement, les processus de corrosion dépendent des facteurs suivants [12]:

- ❖ La nature et la composition du matériau.
- ❖ L'environnement et ses caractéristiques chimiques.
- ❖ La température.

La corrosion d'un métal est le résultat de deux réactions simultanées en équilibre électrique [13]:

- L'oxydation du métal, entraînant une perte d'électrons, selon la réaction fondamentale



- La réduction du moteur de corrosion (ion, oxygène, etc) présent dans la solution aqueuse selon la réaction fondamentale



La réaction de réduction d'une espèce présente dans le milieu corrosif ( $O_2$ ,  $H_2O$  ou  $H_2$ ) se produit :



Les réactions d'oxydation et de réduction se déroulent en des sites distincts de la surface métallique.

Dans les conditions de corrosion naturelle, c'est-à-dire sans source externe de courant électrique, le système formé par le métal et la solution aqueuse constitue un circuit électrique ouvert. En utilisant la loi de Faraday :  $m = \frac{M}{nF} It$

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

On peut donc déterminer la perte de masse (ou la vitesse de corrosion). Ce calcul n'a de sens que si la corrosion est uniforme.

## I.5.1. Les différents types de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal, parmi lesquels on cite [13, 14]:

### I.5.1.1. La corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides.

### I.5.1.2. La corrosion localisée

#### ❖ La corrosion par piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

#### ❖ La corrosion caverneuse

Elle est due à une d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

#### ❖ La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal.

#### ❖ La corrosion inter-granulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécanique fragile.

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

## ❖ La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

## I.6. Les inhibiteurs de 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 [15, 16]:

- 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.6.1. Définition d'un inhibiteur

Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [17].

### I.6.2. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage [17, 18].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- morphologique (intervention dans la structure interracial).

## I.7. Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs, parmi les classements possibles on peut distinguer les inhibiteurs :

### I.7.1 Selon leur nature chimique

#### ❖ Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes 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 [19].

La plus part de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène, ils se caractérisent par une efficacité très élevée même à faibles concentrations.

Les inhibiteurs organiques agissent par [20] :

- Adsorption a la surface (cas de composés aminés et soufrés).
- Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif.
- Formation d'un film protecteur à la surface du métal.

# Chapitre I: Revue Bibliographique

---

## ❖ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Contrairement aux inhibiteurs organiques, les inhibiteurs minéraux présentent une toxicité importante pour l'environnement ce qui implique la réglementation de leur emploi.

Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux.

Les inhibiteurs inorganiques agissent par [21, 22] :

- passivation de métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal,
- formation des films protecteurs insolubles.
- alcalinisation de milieu.

### I.7.2. Selon leur mode d'action

#### ❖ Les inhibiteurs passivants :

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteur « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [23].

#### ❖ Les inhibiteurs d'adsorption:

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [21].

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. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption [24].

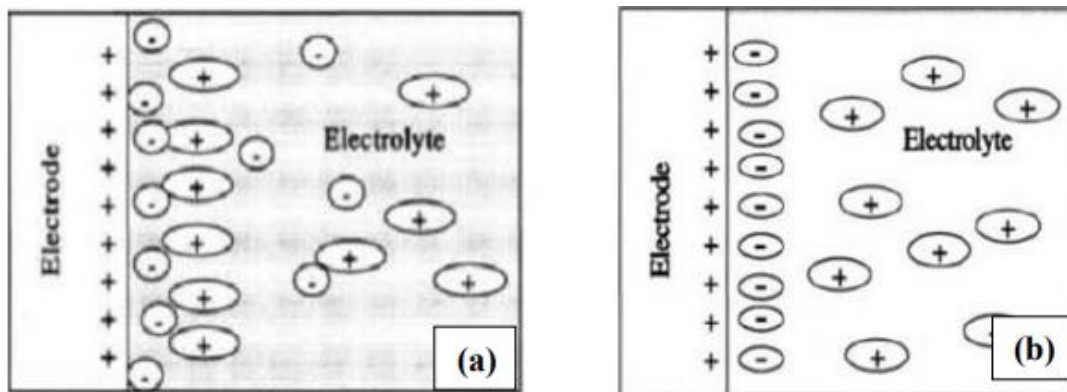
## Chapitre I: Revue Bibliographique

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées trois types de forces sont à distinguer [21] :

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

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement s'agit des interactions entre les espèces polaires et les molécules d'eau. Lorsque la surface du métal est chargée positivement comme c'est le cas du fer, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée (Figure I.3a). Des molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire de charge négative peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement (Figure I.3b).

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement interagissent facilement mais ils se détachent également facilement de la surface [25].



**Figure.I.3:** (a) Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement à la surface d'un métal chargé positivement. (b) Adsorption d'un inhibiteur chargé positivement à la surface d'un métal chargé négativement [25].

## Chapitre I: Revue Bibliographique

---

La chimisorption, au contraire, consiste à 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 [26].

### I.7.3. Selon la nature électrochimique du processus

#### ❖ Les inhibiteurs cathodiques :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles [21].

#### ❖ Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,.....Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [21].

#### ❖ Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [21].

# Chapitre I: Revue Bibliographique

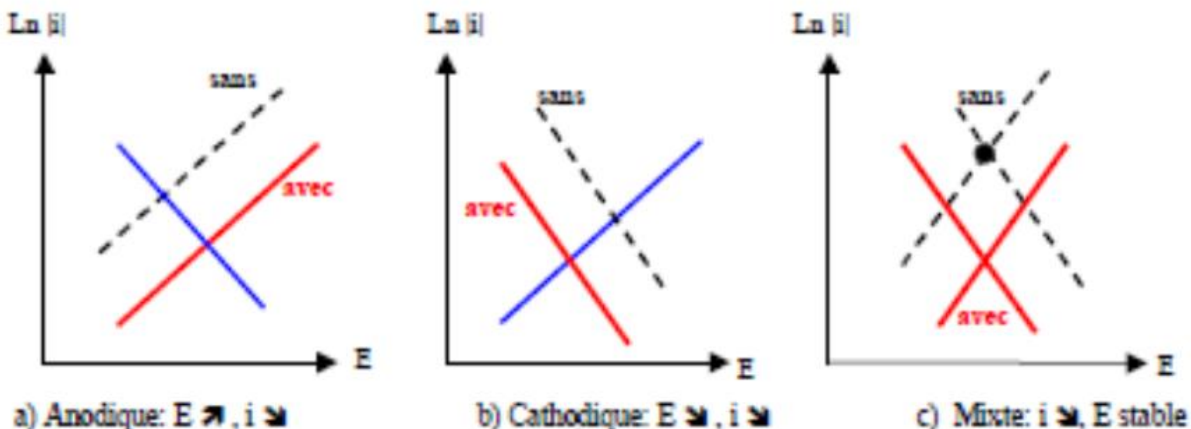


Figure I.4: Modes d'action électrochimique des inhibiteurs [21].

## I.8. Synthèse bibliographique et objectifs de travail

La grande utilisation des alliages Cu-Zn dans l'industrie en a fait la cible de nombreuses recherches scientifiques, étudiant la corrosion de ces alliages dans plusieurs milieux industrielles, telles que les milieux chlorurés ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M et/ou  $\text{NaCl}$  3%) neutre et alcalin (ammoniacal pH 9,2) [5], les milieux neutres de nitrate de sodium [27] et des milieux d'acide sulfurique [28,29].

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion de l'alliages Cu-Zn dans une solution de sulfate de sodium préparé dans différents domaines de pH (6-7.5), en présence et en absences de l'inhibiteur inorganique di-sodium hydrogène-phosphate(DSHP,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) par le biais de différentes techniques électrochimiques.

Chapitre II

Partie

Expérimentale

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

### II.1. Produits chimiques utilisés

Pour réaliser le présent travail de mémoire de Master; nous avons utilisés les produits chimiques suivants :

- ✓ Sulfate de Sodium:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (FLUKA), 99%.
- ✓ Hydroxyde de Sodium :  $\text{NaOH}$  (SIGMA-ALDRICH), 98-100.5%.
- ✓ Acide Sulfurique:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (SIGMA-ALDRICH), 95-97%.
- ✓ Di-Sodium-hydrogène-phosphate:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (GPR RECTAPUR), 99%.

### II.2. Préparation de surface

La nature et l'état de la surface d'électrode sont deux caractères essentiels qui déterminent la réponse électrochimique. Il est donc nécessaire de préparer soigneusement la surface d'électrode avant d'entamer les mesures électrochimiques.

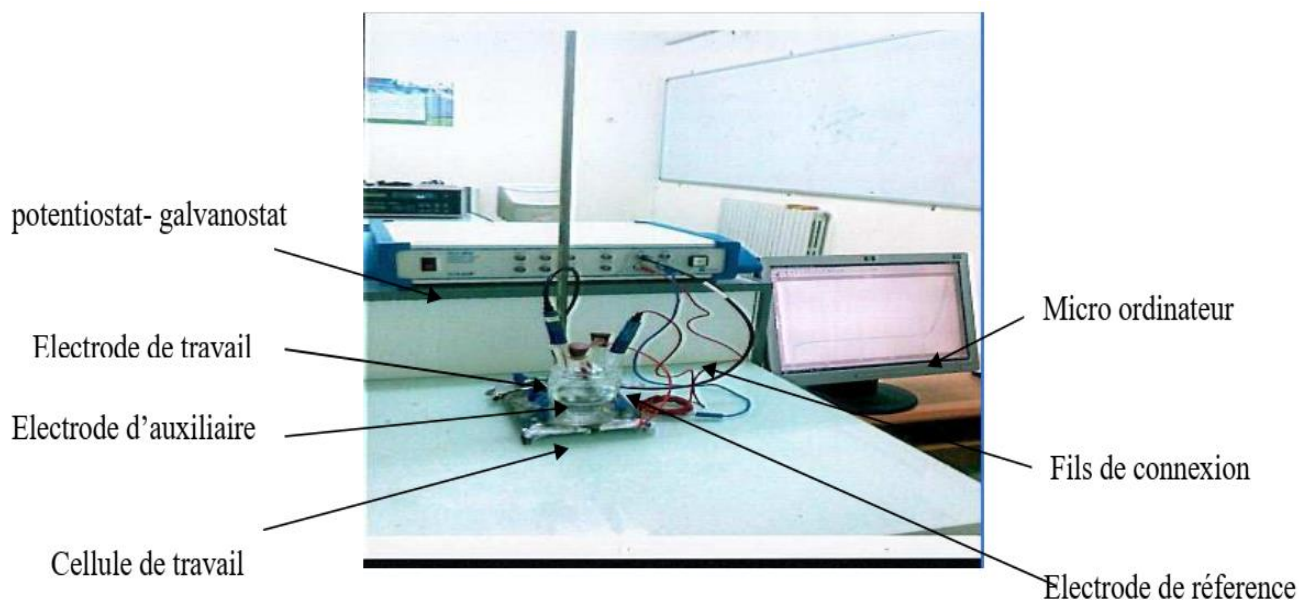
L'électrode de laiton a été polie mécaniquement avec du papier abrasif SiC de granulométries successives : 1000, 2500, 3000 et 5000. Entre chaque deux étape, la surface de l'électrode est rincée abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, l'électrode est transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

### II.3. Appareillage électrochimique et électrodes

#### II.3.1. Equipement électrique

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des expériences est constitué d'un potentiostat-galvanostat de marque voltalab 80 (PGZ 402), permettant la détermination des différentes mesures électrochimiques. Il est assisté par un micro-ordinateur, relié à une interface adéquate, Ce dispositif est en contact d'une cellule électrochimique à solution électrolytique et électrodes (Figure II.1).

## Chapitre II: Partie Expérimentale



**Figure II.1.** Dispositif expérimental.

### II.3.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique qu'on a utilisée est une cellule en verre PYREX, son volume égal à 100 ml, elle porte l'électrolyte et les électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence). La cellule est recouverte par un couvercle à cinq orifices qui permettent d'émerger les électrodes dans la solution d'électrolyte.

### II.3.3. Electrodes.

#### II.3.3.1. Electrode de travail

L'électrode travail est une électrode de laiton (alliage 60% Cu, 40% Zn.). Les échantillons d'alliage sont usinés sous forme de cylindre et celé dans un tube en verre afin d'obtenir des surfaces circulaires de section surface de  $0,19625 \text{ cm}^2$ .

#### II.3.3.2. Electrode de référence

L'électrode au calomel saturé ECS (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

potassium (KCl) saturé. Elle est symbolisée par Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>(solution KCl saturé). Dans les conditions normales, son potentiel est égal à 0,241 V/ENH.

### II.3.3.3. Electrode auxiliaire

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine de surface 0.24 cm<sup>2</sup>.

## II.4. pH-métrie

La pH-métrie consiste à mesurer le pH de notre électrolyte. La mesure s'effectue grâce à une électrode de verre et d'un pH-mètre (HANNA). L'appareil est étalonné au moyen de trois solutions tampon (pH 4, 7 et 10 disponibles). Les mesures de pH après l'étalonnage sont déterminées par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du pH selon la formule suivante [30] :

$$\Delta E = a (pH_{éch} - pH_{réf}) + b$$

Avec :

$\Delta E$  : la différence de potentiel entre les deux électrodes.

$pH_{éch}$  : le pH de la solution à mesurer.

$pH_{réf}$  : le pH de la solution de référence.

**a** et **b**, les constantes dépendant de l'appareil, elles sont révélées lors de l'étalonnage du PH.

## Chapitre II: Partie Expérimentale



**Figure II.2.** La pH-métrie

### **II.5. Techniques électrochimiques de caractérisations**

#### **II.5.1. Potentiel libre ou potentiel à l'abandon**

Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou de passivation.

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. Généralement, le potentiel libre tend vers une valeur stationnaire après une certaine durée d'immersion du métal dans la solution électrolytique qui caractérise l'état de surface [31].

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

### II.5.2. La voltampérométrie

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 voltampérogrammes. La variation de potentiel  $E$  peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes [32].

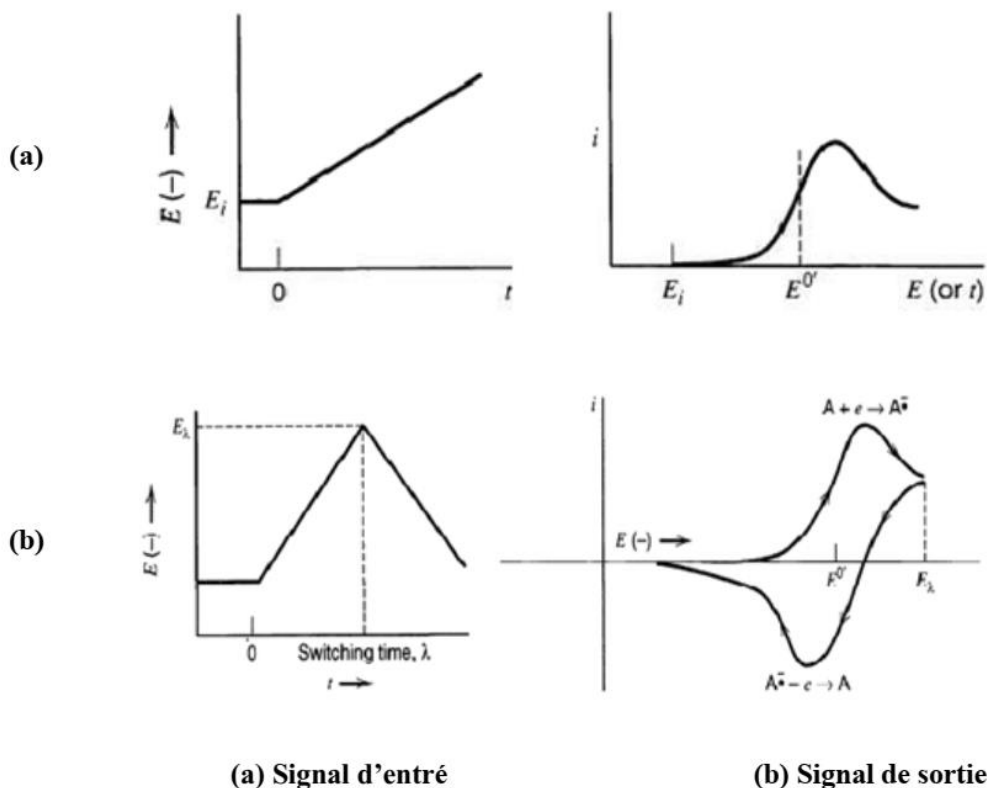
#### ❖ La voltampérométrie linéaire :

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.3a). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation  $I = f(E)$  qui caractérise des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur le domaine de potentiels étudié.

#### ❖ La voltampérométrie 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.3b). Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

## Chapitre II: Partie Expérimentale



**Figure II.3.** Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie [32] (a) linéaire et (b) cyclique.

### II.5.3. Les courbes de polarisation

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 ButlerVolmer pour une réaction électrochimique redox est donnée par la relation suivante :

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

**I** : le courant global de la réaction.

**I<sub>0</sub>** : le courant d'échange.

**η** : la surtension.

**n** : nombre d'électrons échangés.

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

**F** : constante de Faraday.

**R** : constante des gaz parfaits.

**$\alpha$ ,  $\beta$**  : coefficient de transfert anodique et cathodique respectivement.

### II.5.3.1. Approximation exponentielle (lois de Tafel)

Il s'agit d'une d'extrapolation basée sur l'équation  $I = f(\eta)$  de Butler-Volmer. Cette méthode utilise des portions de la courbe de polarisation utilisées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions  $\eta$  supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et  $\eta$  inférieurs -100 mV (domaine cathodique). Deux cas limites peuvent être distingués [32,34]:

- **Cas1:** pour des surtensions cathodiques élevées, dans ce cas on néglige le courant anodique devant le courant cathodique;  $I_a \ll I_c$  et donc :

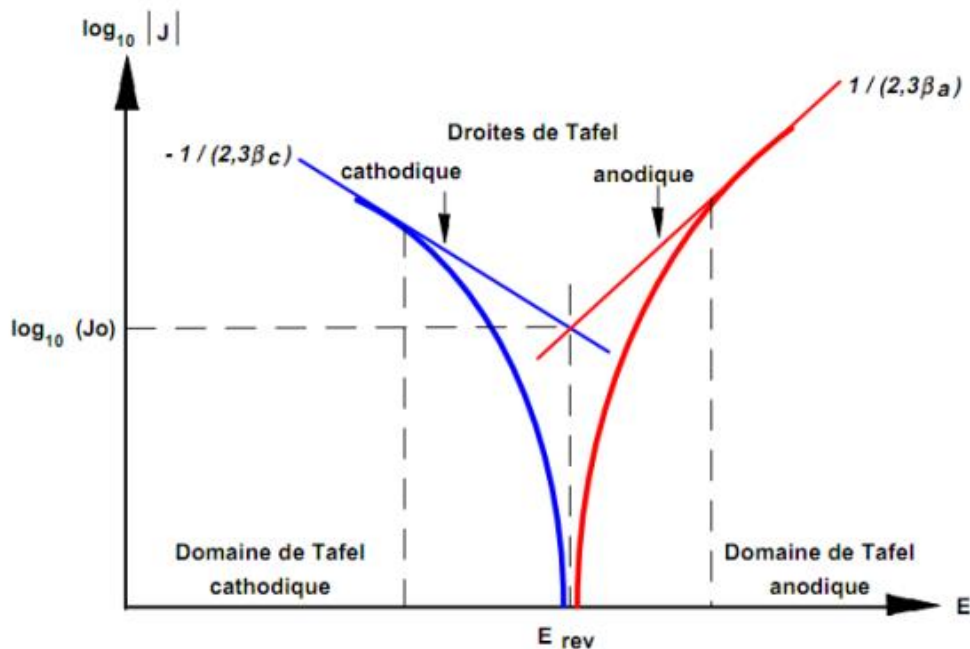
$$I = I_c = -I_0 e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}\eta}$$

- **Cas 2:** pour des surtensions anodiques élevées on néglige  $I_c$  devant  $I_a$  :

$$I = I_a = I_0 e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta}$$

Si on représente la courbe de polarisation (Figure II.4) obtenue en coordonnées  $E=f(\log I)$ , l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler-Volmer.

## Chapitre II: Partie Expérimentale



**Figure II.4.** Représentation graphique de droite de Tafel.

Cette représentation permet de déterminer les paramètres électrochimiques comme  $j_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $b_a$  et  $b_c$  très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion.

### II.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Le rôle de 'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode ( transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [33].

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $IF$  et le courant de charge de la double couche  $I_c$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

## Chapitre II: Partie Expérimentale

---

- **Transfert de charge :**

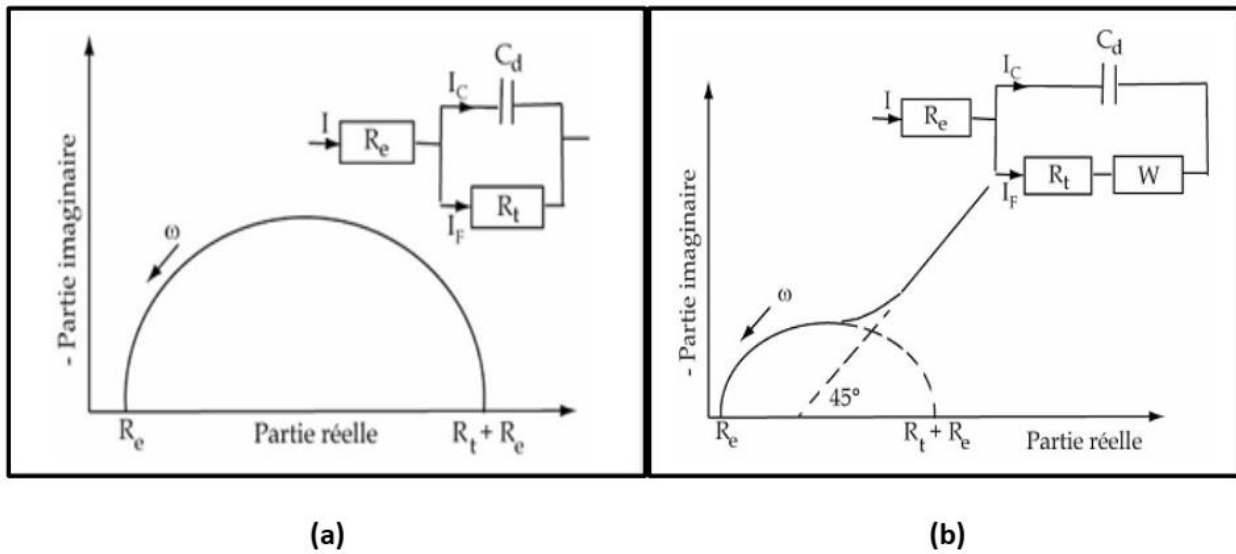
L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure II.5a) [33,34].

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de  $R_e$  faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie :**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure II.5b). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion,  $W$ , montée en série avec la résistance de transfert de charge,  $R_t$ .

## Chapitre II: Partie Expérimentale



**Figure II.5.** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas (a) d'un processus de transfert de charge et (b) d'un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche infinie. Les circuits électriques équivalents pour chaque sont représentés également [33].

Chapitre III

Résultats

Et

Discussions

### III.1. Introduction

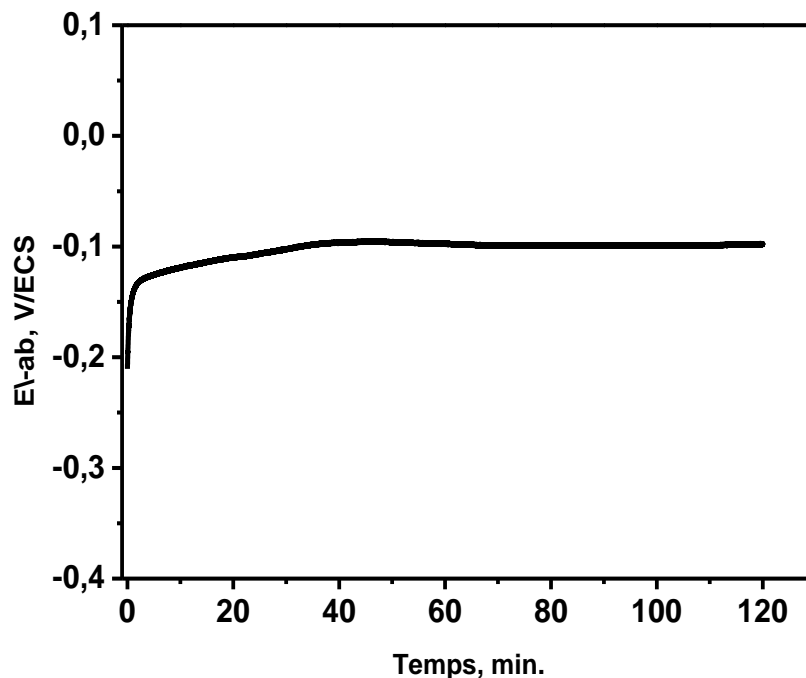
Ce chapitre a pour but essentiel de présenter l'étude du comportement électrochimique de l'alliage de laiton dans une solution aérée de sulfate de sodium en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion. Cette étude est effectuée par différentes méthodes électrochimiques.

### III.2. Comportement électrochimique de laiton dans le sulfate de sodium

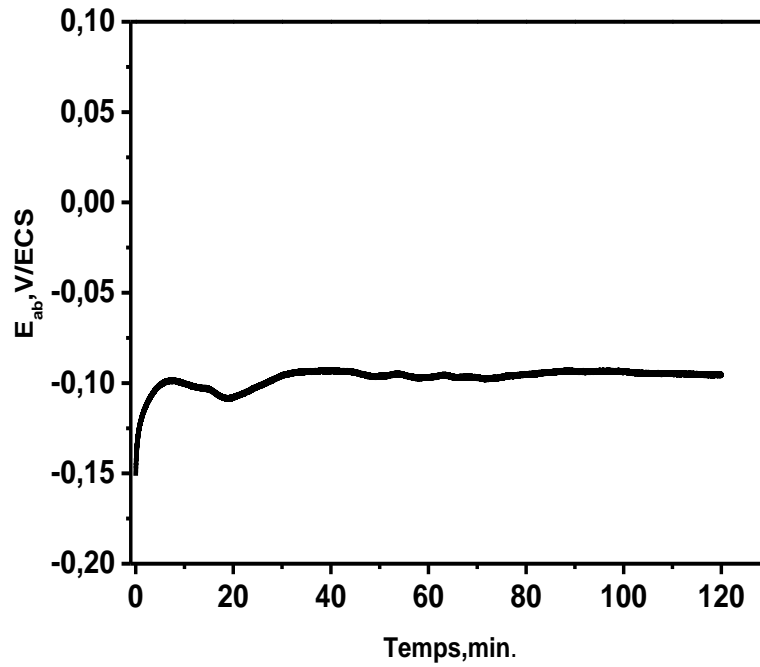
#### III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon

Les figures (III.1-4) présentent la variation de  $E_{ab}$  en fonction du temps d'immersion d'électrode de travail dans la solution de sulfate de sodium pour différentes valeurs de pH.

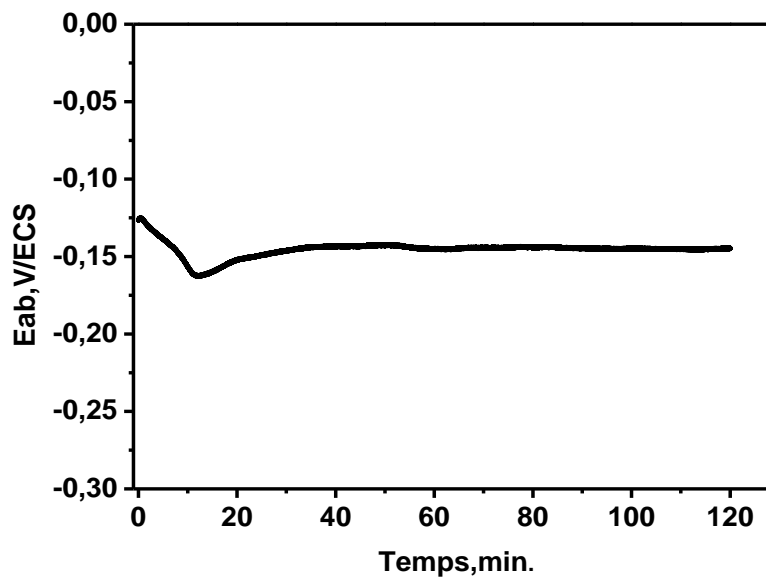
Il est observable que  $E_{ab}$  change avec le pH et il se stabilise après 30 minutes autour d'une valeur moyenne de potentiel.



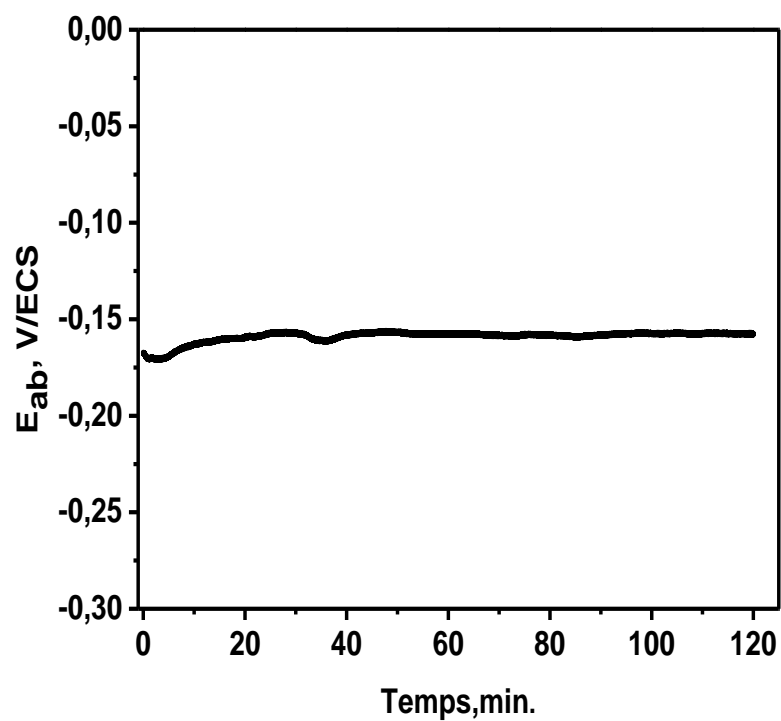
**Figure III.1.** Variation du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'immersion d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=6)



**Figure III.2.** Variation du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'immersion d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=6.5)



**Figure III.3.** Variation du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'immersion d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=7)

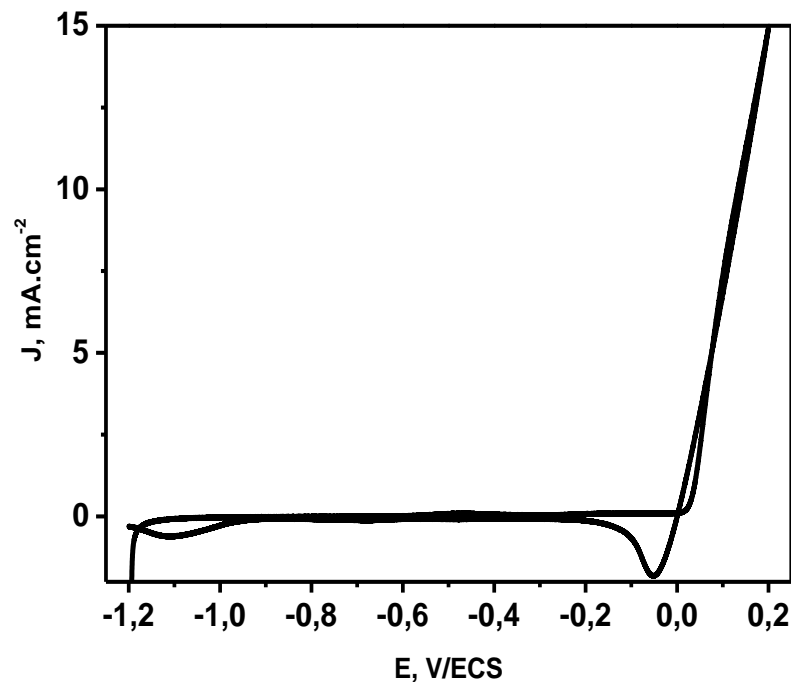


**Figure III.4.** Variation du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'immersion d'électrode de travail dans la solution de sulfate de sodium (pH=7.5)

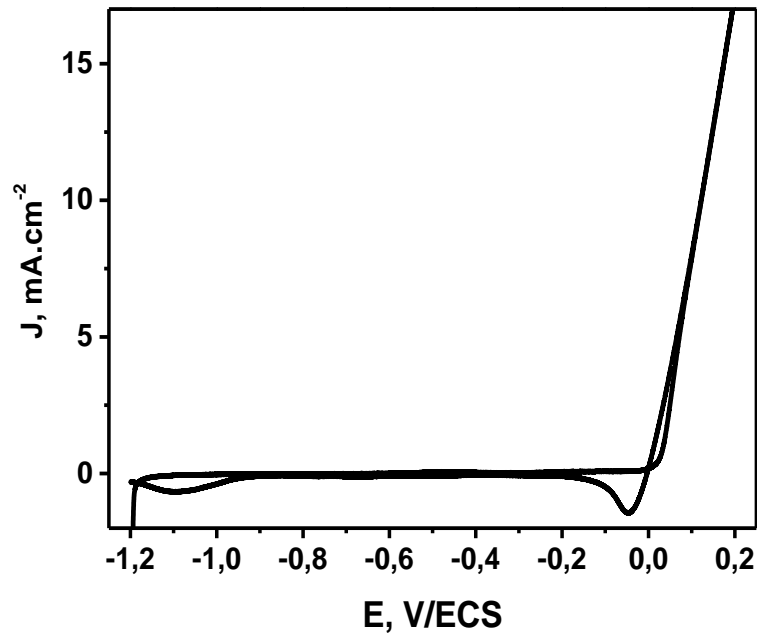
### III.2.2. Etude par voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes cycliques d'électrode de travail dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M) avec différentes valeurs de pH sont représentés sur les figures (III.5-8).

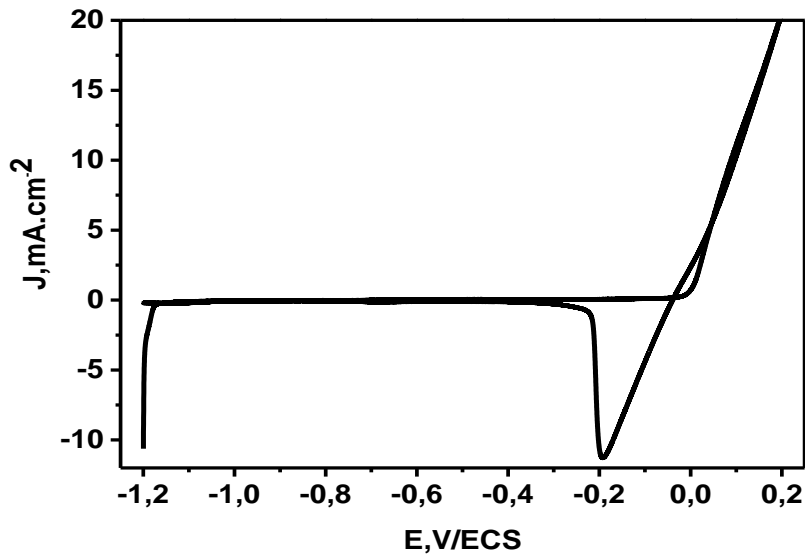
Il est facilement observable que l'allure générale de ces courbes est similaire, avec une branche cathodique suivie par une zone anodique due à l'oxydation du métal. Au balayage retour, on observe deux pics cathodiques liés à la réduction des espèces formés au cours de l'oxydation.



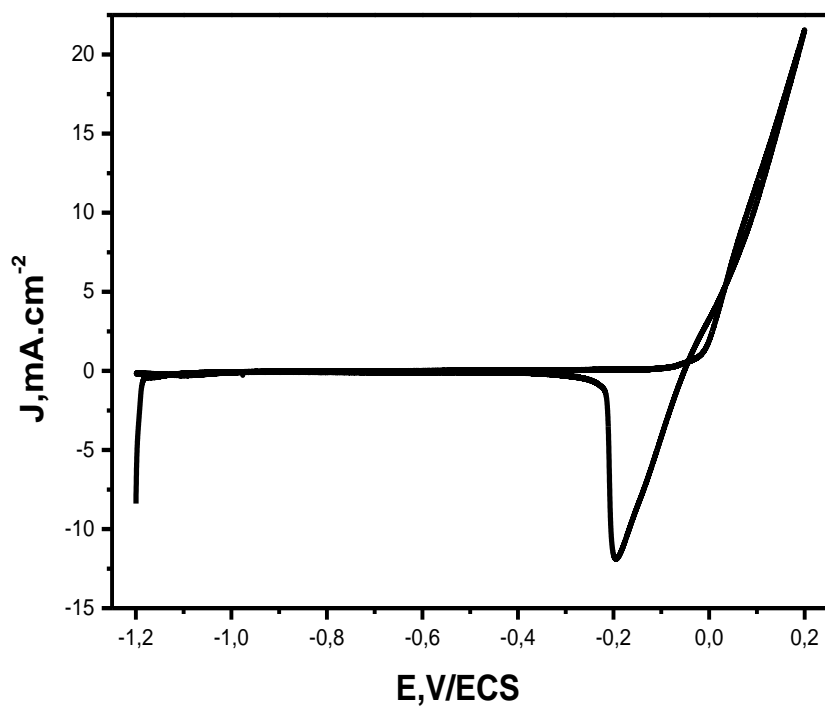
**Figure III.5.** Voltampérogrammes cycliques d'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=6)



**Figure III.6.** Voltampérogrammes cycliques d'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=6.5)



**Figure III.7.** Voltampérogrammes cycliques d'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (PH=7)

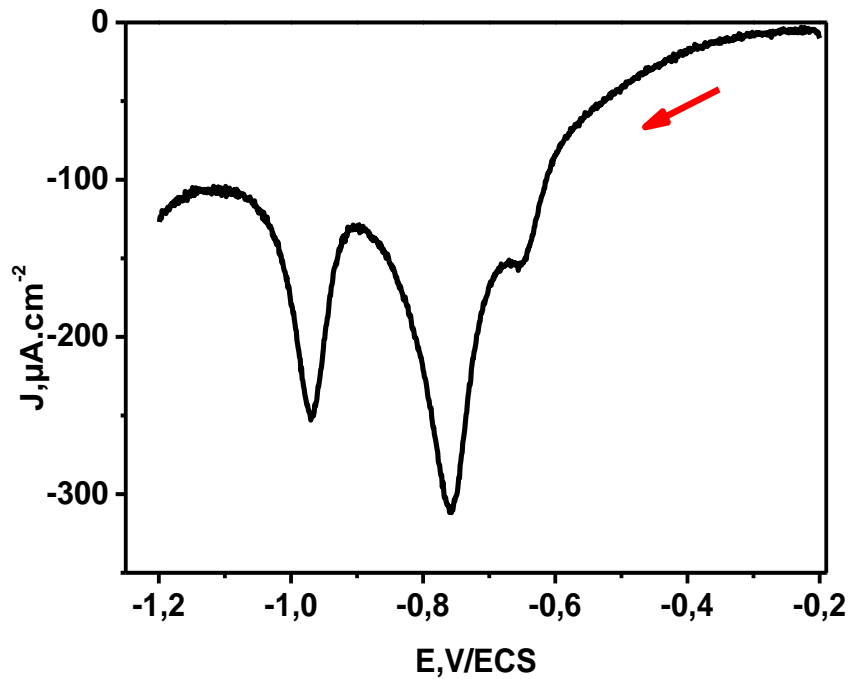


**Figure III.8.** Voltampérogrammes cycliques d'électrode de travail dtracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=7.5)

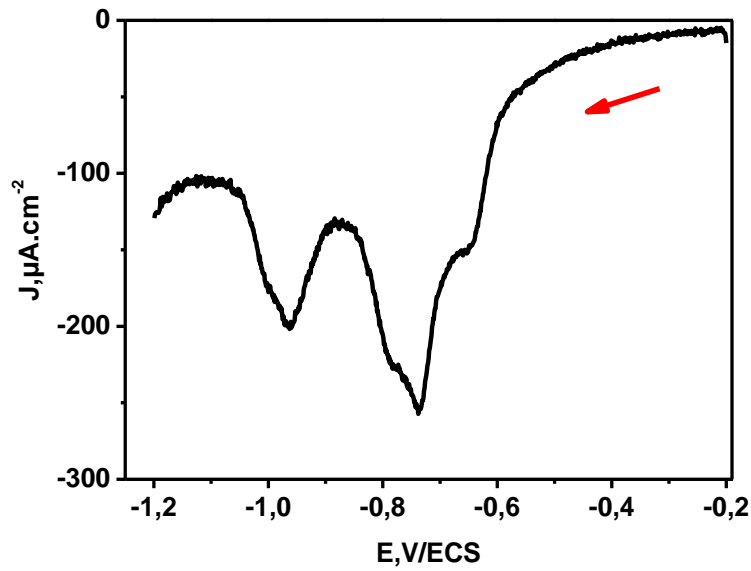
### III.2.3. Evolution des courbes de polarisation

Les figures (III.9-12) illustrent les courbes de polarisation de l'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium, avec différent valeur de pH.

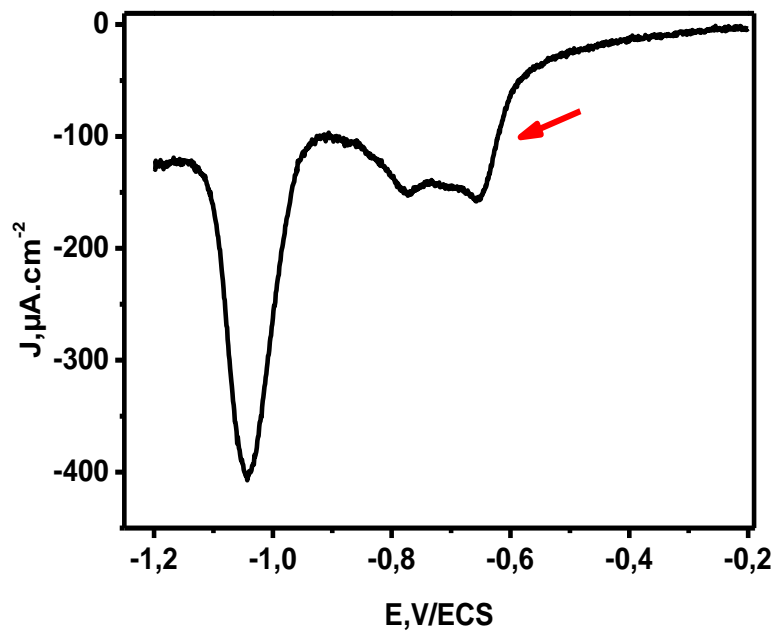
Ces courbes confirment les résultats obtenus avec la volampérométrie-métrie cyclique, avec l'apparition de deux pics cathodiques.



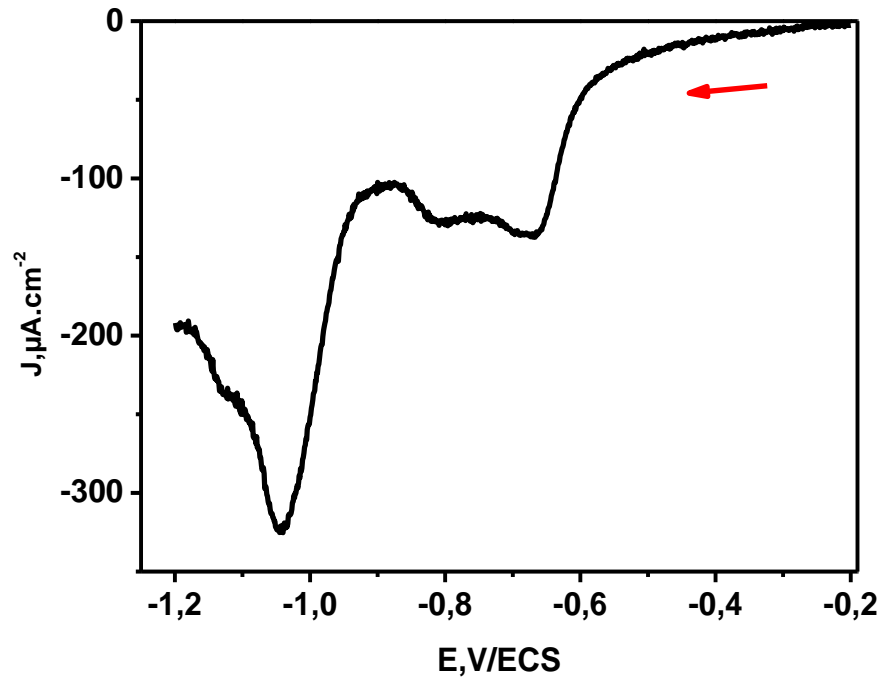
**Figure III.9.** Volampérogrammes linéaire d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=6)



**Figure III.10.** Volampérogrammes linéaire d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=6.5)



**Figure III.11.** Volampérogrammes linéaire d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=7)



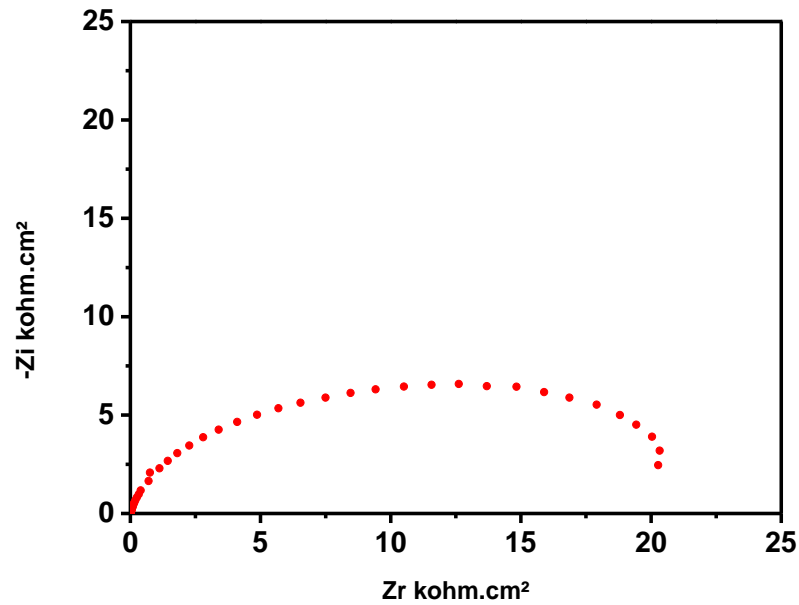
**Figure III.12.** Volampérogrammes linéaire d'électrode de travail dans une solution de sulfate de sodium (pH=7.5)

### III.2.4. Analyse par impédance électrochimique

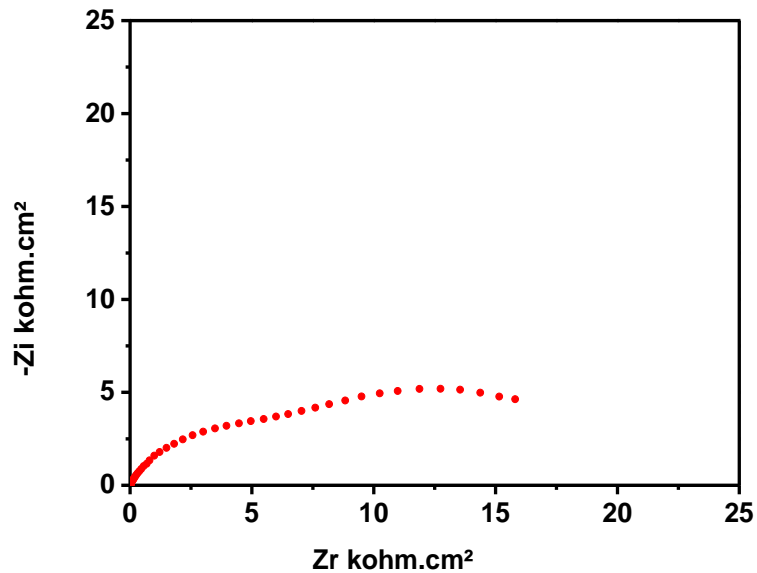
Les figures (III.13-16) présentent l'évolution de digramme de Nyquist d'électrode de laiton en contact avec la solution de sulfate de sodium (0.1M) pour différentes valeur de pH (6-7.5). Ces diagrammes ont été tracés après 2h d'immersion dans la solution électrolytique.

Il est observable que le diagramme d'impédance change avec la valeur de pH du milieu corrosif. Il est également remarquable que le diamètre de la boucle diminue avec l'augmentation de pH.

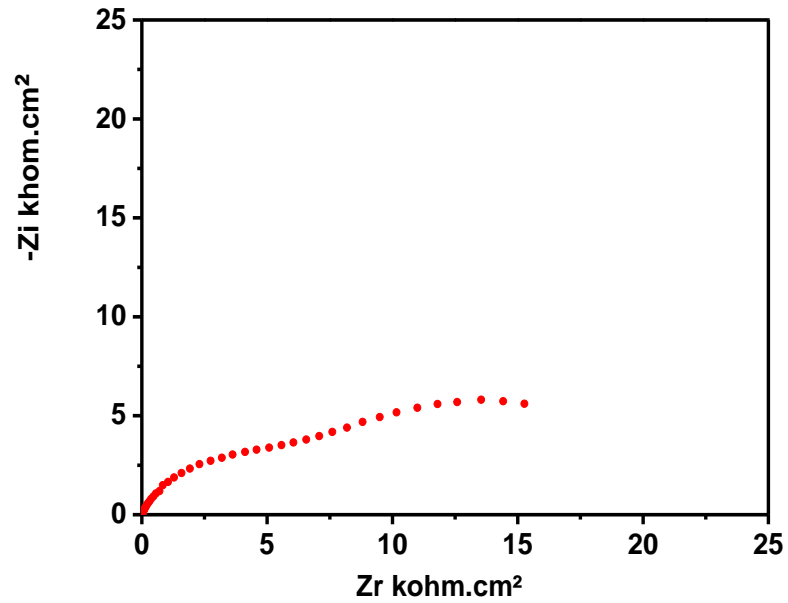
De plus, la forme des diagrammes d'impédance obtenus pour les valeurs de pH (6.5et7) montre la complexité du mécanisme de la corrosion sous ces conditions de travail.



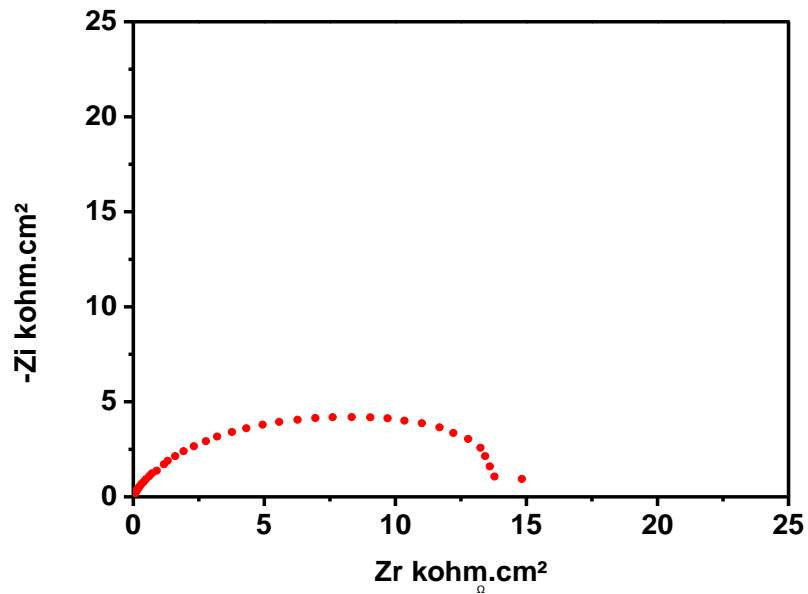
**Figure III.13.** Spectres d'impédance électrochimique de l'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=6)



**Figure III.14.** Spectres d'impédance électrochimique de l'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=6.5)



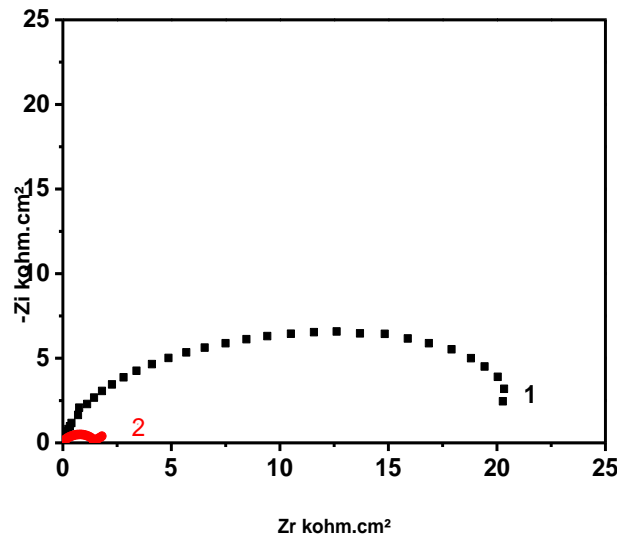
**Figure III.15.** Spectres d'impédance électrochimique de l'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=7)



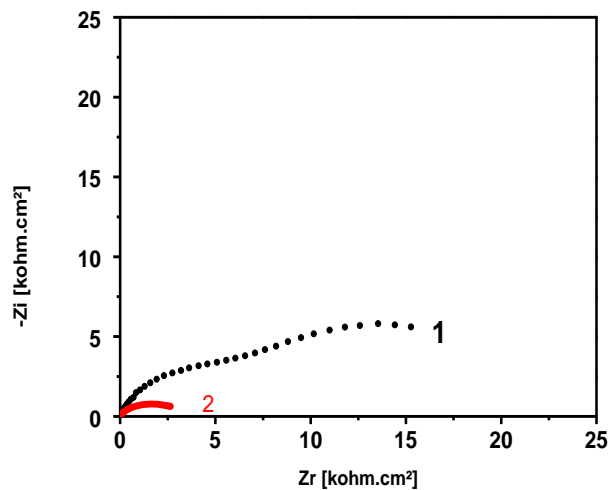
**Figure III.16.** Spectres d'impédance électrochimique de l'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=7.5)

## Chapitre III : Résultats et discussions

Il est observable également que l'ajout des ions phosphates dans la solution de sulfate diminue fortement la taille des demi-cercles pour les valeurs de pH=6 et pH=7. Ceci suggère que l'inhibiteur renforce la dissolution de l'électrode.



**Figure III.17.** Spectres d'impédance électrochimique de l'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=6) en présence d'inhibiteur: (1) 0mM, (2) 100mM.



**Figure III.18.** Spectres d'impédance électrochimique de l'électrode de travail tracés dans une solution de sulfate de sodium (pH=7) en présence d'inhibiteur : (1) 0mM, (2)100mM.

## Conclusion générale

---

### *Conclusion générale*

Dans ce présent travail nous avons focalisé notre étude sur le comportement électrochimique des alliages Cu-Zn en contact d'une solution aérée de sulfate de sodium en présence et en absence d'inhibiteurs inorganiques DSHP. Cette solution a été préparée pour différentes valeurs de pH.

Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour la caractérisation de l'électrode de travail.

A la fin de cette étude, on peut conclure que :

- Le potentiel à l'abandon  $E_{ab}$  change avec le pH et il se stabilise après 30 minutes d'immersion dans la solution
- L'allure générale des courbes de voltampérométrie cyclique est similaire, pour les différentes valeurs de pH, cela indique que le processus de dissolution du laiton est le même.
- Les courbes de voltampérométrie linéaire confirment les résultats obtenus avec la voltampérométrie cyclique.
- Les diagrammes d'impédance change de forme et de taille avec les valeurs de pH du milieu corrosif montrant ainsi la complexité du mécanisme de la corrosion.
- L'ajout des ions phosphates dans la solution de sulfate (pH=6 et pH=7) renforce la dissolution de l'électrode.

## Références

---

### *Références*

- [1] M. Radetzki, Seven thousand years in the service of humanity-the history of copper, the red metal, *Resources Policy* 34 (2009) 176–184.
- [2] R. Karpagavalli, R. Balasubramaniam, *Corros. Sci.* 49 (2007) 963.
- [3] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot «Propriétés du cuivre et de ses alliages». M333 (1988).
- [4] J. Barbery, « Données numériques sur le cuivre et ses alliages corroyées », technique de l'ingénieur. M433 (1987).
- [5] Badr Assouli, thèse doctorat, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin, L'institut National Des Sciences Appliquées (Lyon-France), 2002.
- [6] Alain Cormet Et Françoise Halwka, *Science des matériaux: Métallurgie mécanique du microscopique à macroscopique*, Nouvelle édition, p116-117.
- [7] C. Chaussin et G. Hilly, *Métallurgie : Alliages métalliques*, Tome 01, p 256-257.
- [8] J-M. Dorlot, J-P. Bailon, J. Masounave, « Les Matériaux », L'école polytechnique de Montréal, Canada, 1986.
- [9] B. Hocheid et P. Poupeau, *Technique de l'ingénieur*, M70, (1976).
- [10] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C*, Gautier. Villars (1963).
- [11] Mazille, *Corrosion galvanique et corrosion sélective* .In : F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Corrosion localisée*. Paris : Editions de physique, p. 380 (1994).
- [12] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier, 2004.

## Références

---

- [13] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique 305(1987).
- [14] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caloline Richard, Martine Wery. Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique (2004).
- [15] M. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill International Ed., New York (1987).
- [16] L. Antropov, Electrochimie théorique, edit Mir Mosco 1974.
- [17] Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.
- [18] M. L. Gough, Corrosion, 104 (1999) 99.
- [19] C. Fiaud Lemaitre, N. Perbe.
- [20] M. Kendig, R. Addison, S. Jeanjaquet, J. Electrochem.Soc. 146 (1999) 419.
- [21] C. Fiaud : Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [22] F. Mansfeld, M. W. kending, W. J. Lorenz, J. Electrochem. Soc. 32 (1985) 290-296.
- [23] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA de Lyon, 154pp, N0 .05ISAL0060, 2005.
- [24] 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.
- [25] S. Papavinasam, Corrosion inhibitors, in Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd edition, 1089-1105, Ontario Canada, 2000.
- [26] 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.
- [27] S. A. Fernandez, et Alvarez, M. G. Corros. Sci. 53( 2011) 82-88.

## Références

---

- [28] J. Morales, G. T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Corros. Sci.* 37 (1995) 221.
- [29] T. J. Kagetsu, W. F. Graydon, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 709.
- [30] Joseph Wang, (2006), *Analytical electrochemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [31] J. Besson, *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- [32] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; “*Electrochimie, Principes, Méthodes et applications*“, Masson, Paris, (1983).
- [33] C. Gabrielli, *Mesures d'impédances*, Technique de l'ingénieur, PE2210, 1987.
- [34] J. Besson, *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*, Ellipses, Ed. Marketing (1984).