

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

**ACHOUR IMENE**

**LADGHEM CHIKOUCHE FATIMA EZZAHRA**

**SUJET**

**Effet des ions nitrates et nitrites sur le  
comportement électrochimique du laiton bi-  
phasique**

Soutenue publiquement le : 15 / 07/2019

Devant le jury composé de :

F. NESSARK  
C. MOKRANI

Université de M'sila  
Université de M'sila

Présidente  
Rapporteur

S. YOUSFI

Université de M'sila

Examinatrice

**Promotion 2018/2019**

## REMERCIEMENTS

*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.*

*On tient à remercier sincèrement **Dr. MOKRANI Chikh**, notre encadreur. Nous exprimons notre reconnaissance pour ses précieux conseils qui nous a guidés dans l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.*

*On veut également remercier **Dr. YOUSFI Samia**, Pour l'aide précieuse, qu'ils nous apporté durant l'élaboration de ce modeste travail.*

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

*Un grand merci tous les ingénieurs de laboratoire.*


*Merci à tous ceux qui nous a aidés pour achever ce travail.*




*Imene et Fatima*

# DEDICACES


*Je dédie ce modeste travail à :*


 *Mes parents qui m'ont toujours soutenue dans mon travail et à qui je serais éternellement reconnaissant. que dieu puisse leur accorder longue vie afin qu'ils puissent trouver en moi toute gratitude et l'attention voulue.*


 *A Mon père Abdelhak*

 *A Ma mère Sabah*

 *Mes sœurs : Amel et Saida*

 *Mes frères : Abdeldjabar, Abdelrahmen et Mohamed Abdelbari.*

 *Mes familles : Achour et Djaalab*

 *A mes enseignants : Mokrani, telli, Yousfi, Nessark et Brarma.*


 *Tous mes amis*

 *A TOUS JE T'AI ME*

*AMOUNA*

# DEDICACES


*Je dédie ce modeste travail à :*

 *Mes parents qui m'ont toujours soutenue dans mon travail et à qui je serais éternellement reconnaissant. que dieu puisse leur accorder longue vie afin qu'ils puissent trouver en moi toute gratitude et l'attention voulue.*

 *A Mon père Mohamed Djamel*

 *A Ma mère Safer Tabi Z*

 *Mon marié K. Ahmed qui ma toujours soutenue et ça famille.*

 *Ma sœur : Asma*

 *Mes frères : Mahmoudé, Amine.*

 *Tous mes amis Imene, Sarra, Asma, Batoul, Maria.*

*LADGHEM CHIKOUCHE FATIMA Z*

# Sommaire

<b>Introduction général</b>	01
<b>Chapitre I : Revue bibliographique</b>	
I.1. Généralité sur le cuivre et son alliage Cu-Zn	02
I.1.1. Le Cuivre	02
I.1.2. Le Zinc	05
I.1.3. L'alliage Cu-Zn (le laiton)	03
I.1.4. Les grandes familles de laiton	03
I.1.5. Propriétés électrochimique d'alliage (Cu-Zn)	05
I.2. La corrosion des métaux	07
I.2.1. Définition	07
I.2.2. Les différentes formes de corrosion	08
I.2.2.1. Corrosion uniforme	08
I.2.2.2. Corrosion localisée	08
I.3. Synthèse bibliographique et objectif du travail	10
<b>Chapitre II. Partie expérimentale</b>	
II.1. Produits chimiques utilisés	11
II.2. Préparation du surface	11
II.3. L'appareillage et les différentes méthodes utilisées	11
II.3.1. Equipement électrique	11
II.3.2. La cellule électrochimique et les électrodes	12
II.3.3. Les différentes méthodes utilisées	13
II.3.3.1. Potentiel en circuit ouvert ( $E_{ab}$ )	13
II.3.2.2. La voltampérométrie	13
II.3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique	14
<b>Chapitre III. Résultats et discussions</b>	
III.1. Evolution du potentiel à l'abandon	17
III.2. Etude par voltampérométrie cyclique	18
III.2.1. Bain au sulfate de sodium	18
III.2.2. Bain au nitrate de sodium	18
III.2.3. Effet des ions nitrites	19
III.2.4. Effet des ajouts des ions nitrates et nitrites à la solution au sulfate de sodium	20
III.2.4.1. Effet d'ajout des ions nitrates	20
III.2.4.2. Effet d'ajout des ions nitrites	22
III.3. Etude par les tracés de Tafel	24
III.4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	26

**Conclusion général**  
**Reference**

**28**  
**29**

# *Introduction général*

### **Introduction générale**

Les laitons sont des alliages de cuivre dont l'élément d'addition principal est le zinc (5 à 45%). Actuellement le cuivre et le laiton ont pris une place prédominante dans notre vie quotidienne, grâce à leurs propriétés physico-chimique, mécaniques et thermiques excellentes. Cependant, ces deux métaux sont sujets au problème de corrosion. Cette dernière est un processus électrochimique, pendant lequel les moteurs de corrosion ainsi que les espèces corrosives présents dans le milieu environnant vont consommer le substrat par oxydation. L'objectif fixé pour ce mémoire concerne l'étude de l'effet des ions nitrates et nitrites sur le comportement électrochimique de laiton.

Ce travail de mémoire comporte 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, les phénomènes de corrosion ainsi que les différents types de corrosion ont fait l'objet de la seconde partie.

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

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'essentiel de nos résultats expérimentaux de l'étude électrochimique de l'effet des nitrates et nitrites et leur combinaison sur le laiton ainsi ses deux constituants de base.

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

# *Chapitre I*

## *Revue bibliographique*

---

# Chapitre I : Revue bibliographique

Ce premier chapitre présente un résumé de quelques notions de bases. Dans un premier temps, nous avons présenté des généralités sur le cuivre et ses alliages. La seconde partie est consacrée à la définition de la corrosion ainsi que les différentes classes de corrosion. La troisième partie est réservée à la présentation de quelques notions sur les nitrates et les nitrites comme polluants ainsi que leurs réductions.

## I.1. Généralité sur le cuivre et son alliage Cu-Zn

### I.1.1. Le Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Il est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif qui peut être obtenu presque pur (Cu >99.98%) [2]. Sa masse atomique est de 63,546g/mole, sa masse volumique est 8,9g/cm<sup>3</sup> (c'est un métal lourd) et sa température de fusion est voisine de 1083°C [1]. A la température ambiante, le cuivre se cristallise dans le système cubique à faces centrées. Le cuivre est un métal rouge, mais au contact de l'air humide, il se recouvre lentement d'une patine verdâtre [3].

Le cuivre est un métal assez dur, mais tout de même ductile (facile à étirer) 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 [2]. L'excellente conductibilité électrique du cuivre constitue sa qualité principale; ainsi, on utilise près de la moitié de la production mondiale de cuivre dans des applications diverses telles que : les conducteurs, les transformateurs, les moteurs et les générateurs, etc. Sa conductibilité thermique est également excellente. Grâce à ses propriétés intéressantes, le cuivre pur ou ces alliages demeurent indispensable dans de nombreux domaines d'applications (tuyaux à eau, plomberie, pompes et vannes, etc.) [3].

### I.1.2. Le Zinc

Le zinc (Zn) est un élément métallique de numéro atomique 30, de masse atomique 65,37g/mole et de masse volumique 7,1 g/cm<sup>3</sup> (métal lourd). Par rapport au cuivre, il est relativement abondant. Les sections décapées présentent l'éclat métallique (de couleur blanc bleuâtre), alors qu'au contact de l'air humide, le métal se recouvre lentement d'une couche d'oxyde grise et mate qui le protège contre la corrosion [3]. Il se cristallise dans le système

# Chapitre I Revue bibliographique

---

hexagonal compact ( $a = 0,266\text{nm}$ ,  $c = 0,493\text{nm}$ ). Les caractéristiques mécaniques du zinc dépendent fortement de la composition du zinc 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. L'alliage Cu-Zn (le laiton)

Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc qui contiennent de 5 à 45% de zinc et éventuellement d'autres éléments tels que le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le fer, le silicium, le nickel, l'arsenic, etc. Ces éléments ajoutés en faibles proportions, sont destinés à améliorer certaines propriétés mécaniques, la tenue à la corrosion [4] ou pour obtenir des propriétés très spécifiques qui correspondent à la destination concernée [5]. Pour être de qualité commerciale, la teneur limite en zinc est de 42%. Au-delà de cette limite, les alliages sont trop fragiles et n'ont d'intérêt notable [6]. Actuellement, un grand nombre de types de laiton utilisés dans l'industrie et les domaines d'applications des alliages de cuivre et en particulier du laiton sont immenses [6]:

- Les laitons sont utilisés sous forme de tôles, bandes, barres, profilés, tubes, fils et pièces moulées.
- Les bronzes sont largement utilisés pour la fabrication de tous les ressorts, bagues, rondelles et contacts pour les industries mécaniques, électriques ou électroniques.
- Les cupro-aluminiums sont utilisés comme des pièces ou ensembles destinés à évoluer en milieu marin (hélices de navire, gouvernails, pompes...)
- Les cupro-nickels sont utilisés en milieu marin, comme la protection des coques de navires, les unités de dessalement, les canalisations offshore, les parcs à huîtres et cages à poissons pour l'aquaculture.

## I.1.4. Les grandes familles de laiton

On distingue généralement trois familles principales de laitons [6] :

a) *Les laitons simples binaires* : ce sont des alliages qui ne contiennent que du cuivre et du zinc (de 5 à 40 % de zinc). Ceux contenant de 5 à 37 % de zinc sont monophasés (une seule phase  $\alpha$ ) 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). Au fur et à mesure que la teneur en zinc augmente, la température de fusion et la conductibilité électrique de l'alliage diminuent, alors que ses propriétés de résistance mécanique et de dureté s'améliorent [7].

# Chapitre I Revue bibliographique

b) *Laitons au plomb*: ils contiennent environ 40% de zinc et 1% à 3% de plomb. Ces alliages possèdent une très grande aptitude à l'usinage. Il existe aussi des laitons au plomb sans phase  $\beta$  (comme le Cu-Zn35 Pb2) qui allient une bonne usinabilité et une forte capacité de déformation à froid [7].

c) *Laitons spéciaux* : Ces laitons sont obtenus par addition d'un ou plusieurs éléments aux laitons simples. Ces additions ont généralement pour but [7] :

- ✓ soit d'améliorer les propriétés mécaniques (additions de Fe, Mn, Ni, Al, Si) ;
- ✓ soit d'améliorer la tenue à la corrosion (additions 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 Sn, Al et Si augmentent la proportion de phase  $\beta$  alors que Ni, Fe et Mn augmentent la proportion de phase  $\alpha$ .

Le diagramme d'équilibre Cu-Zn (figure I.1) indique une solubilité maximale de 39 % Zn vers 450°C, qui décroît à plus haute et à plus basse température. Les laitons  $\alpha$  industriels s'étendent donc de CuZn5 jusqu'à CuZn37 et leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques évoluent continûment avec leur titre en zinc [4].

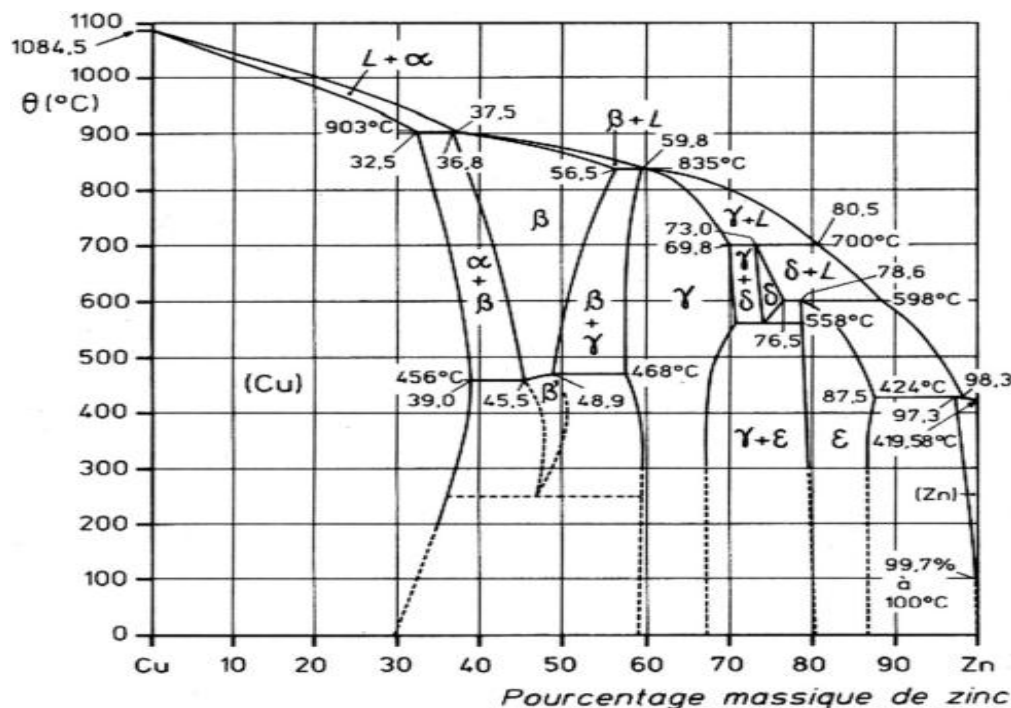


Figure I.1. Diagramme d'équilibre cuivre-zinc [7]

# Chapitre I Revue bibliographique

---

## I.1.5. Propriétés électrochimique d'alliage (Cu-Zn)

### a) Cas du cuivre

Le diagramme d'équilibres tension-pH pour le système Cu-H<sub>2</sub>O [8], montre l'existence de trois domaines (Figure I.2) :

- *Le domaine d'immunité* où la forme la plus stable est le métal.
- *Le domaine de corrosion* : en solution acide, le diagramme prévoit la dissolution du cuivre avec la formation des ions cuivreux Cu<sup>+2</sup> instables qui se transforment ensuite par dismutation en ions Cu<sup>+</sup>; alors qu'en solution alcaline, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ou cuprite CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.
- *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'oxydes 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 (figure I.3) :

- 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<sup>2+</sup>. Tandis qu'en solutions alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ou bizincates ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

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<sup>+</sup> 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.

# Chapitre I Revue bibliographique

## c) 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" [8]. 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 [9].

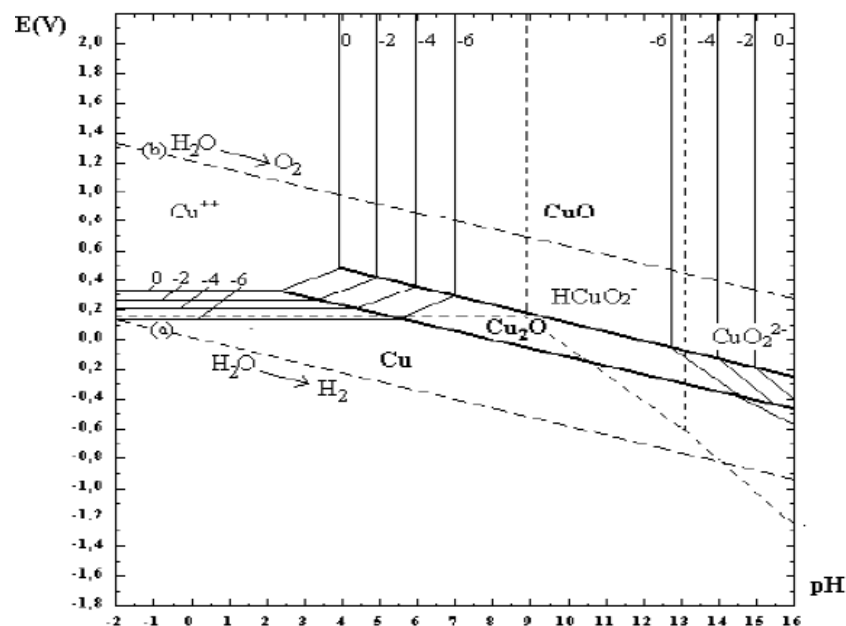


Figure I.2. Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Cu-H<sub>2</sub>O à 25 °C [8].

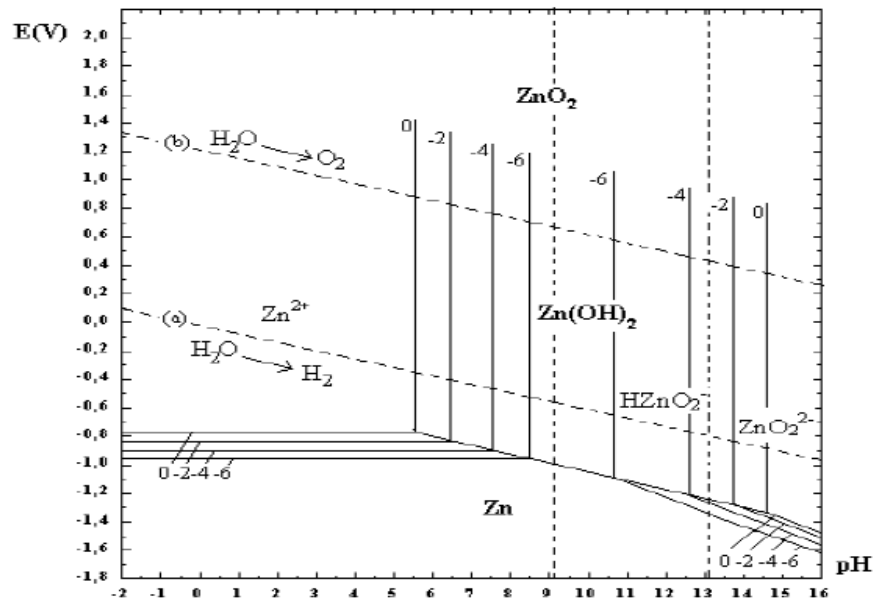


Figure I.3. Diagrammes d'équilibre tension-pH du système Zn-H<sub>2</sub>O à 25°C [8].

## 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” [10].

Puisque la corrosion est un problème d’interface métal/milieu, les phénomènes de la corrosion dépendent d’un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [11, 12] :

# Chapitre I Revue bibliographique

---

## ◆ Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Impuretés
- Traitement thermiques

## ◆ Facteurs du milieu corrosif

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- pH du milieu
- Température

## ◆ Facteurs définissant les conditions d'emploi

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage

## ◆ Facteurs dépendant du temps

- Vieillissement
- Tensions mécaniques
- Modification des revêtements protecteurs

### I.2.2. Les différentes formes de corrosion

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 [12].

#### I.2.2.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme se caractérise par une destruction uniforme sur toute la surface du métal, c'est-à-dire elle progresse «approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface [12]. Elle est exprimée en fonction de la perte d'épaisseur moyenne ( $\text{mg}/\text{cm}^2.\text{an}$ ).

#### I.2.2.2. Corrosion localisée

La corrosion est dit localisée lorsqu'elle se concentre «préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [9]. Cette forme de corrosion

# Chapitre I Revue bibliographique

---

représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et que la perte de masse n'est pas toujours appréciable.

Ainsi, les chercheurs [12] ont subdivisé 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 caverneuse* 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 intergranulaire* 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 favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide. Cette forme de corrosion implique un accroissement de la vitesse de détérioration, en raison du mouvement relatif du fluide et de la surface métallique exposée.
- 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.

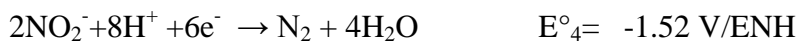
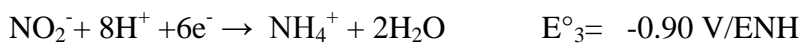
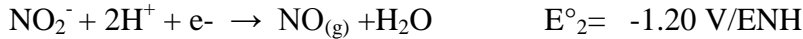
# Chapitre I Revue bibliographique

---

## I.3. Synthèse bibliographique et objectif du travail

Présents naturellement dans l'environnement, les ions nitrates et nitrites sont tous les deux les produits de l'oxydation d'azote. Mais, l'ion nitrate étant relativement stable, la majorité des substances azotées de l'environnement a tendance à transformer en  $\text{NO}_3^-$  [13], et leur concentration dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface (rivières, Lacs, retenus d'eau) a brusquement augmentée de puis une trentaine d'années [14]. Cette pollution provient principalement de l'agriculture (55%), des eaux résiduares des collectivités territoriales (35%) et des activités industrielles (10%) avec notamment l'industrie alimentaires [15].

Pour le traitement des solutions contenant des ions nitrates, différentes technologie ont été développées comme [16, 17]: la dénitrification biologique, l'échange d'ion et la catalyse hétérogène et la réduction des ions nitrates. Selon les conditions opératives adoptés, la réduction électrochimique est plus on moins complète et donne naissance à des espèces intermédiaires telles que les ions nitrites, l'ammoniaque, l'azote gazeux ou le protoxyde d'azote. Les principales réactions de la réduction électrochimique des ions nitrates sont les suivantes :



Notons ici que l'activité et la réactivité à une suite réactionnelle est influencée par : la nature de l'électrode, la composition de l'électrolyte support, le pH du milieu électrolytique, la température [18-23], etc.

L'objectif principal de la présente étude est de contrôler l'effet des ions nitrates et nitrites sur le comportement électrochimique du laiton (Cu-40Zn). Pour réaliser ce travail plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour tirer des conclusions très faibles.

***Chapitre II***  
***Partie expérimentale***

---

## Chapitre II. *Partie expérimentale*

Le but de ce chapitre est de présenter les produits chimiques, les électrodes, le dispositif expérimental ainsi que les techniques de caractérisation utilisés pour réaliser le présent travail.

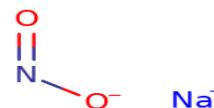
### II.1. Produits chimiques utilisés

Nous avons utilisés les produits chimiques suivants :

- Sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Prolabo),
- Nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  (Probabo),
- Nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  (Probabo)

Sulfate de sodium Nitrate de sodium

Nitrite de sodium



### II.2. Préparation du surface

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

Les échantillons des electrodes (cuivre, zinc et laiton) ont été polis mécaniquement avec du papier abrasif SiC de granulométrie successives : 1000, 2500 et 5000. Chaque étape est de 2 minutes et l'opération est répétée trois fois. Entre chaque deux étapes, la surface de l'électrode est rincée abondamment avec de l'eau bidistillée. Enfin, l'électrode est transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

### II.3. L'appareillage et les différentes méthodes utilisées

#### II.3.1. Equipement électrique

Le présent travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimentale constitué par un Potentiostat-Galvanostat de marque Voltalab 80 (PGZ 402). Cet appareil est assisté par un micro-ordinateur, relié à une interface adéquate, dotée d'un logiciel «Voltmaster4» permettant l'acquisition et le traitement des données ainsi que la détermination des différents paramètres électrochimiques. Ce dispositif est relié à la cellule électrochimique qui contient la solution électrolytique et les trois électrodes (figure II.1).



**Figure II.1.** Photo du système électrochimique utilisé au cours du présent travail.

### II.3.2. Cellule électrochimique

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est une cellule à double parois de forme conique en verre et 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  $25 \pm 1$  °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 :

#### ★ Electrode 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 est de 0.244V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH).

#### ★ Electrode auxiliaire

La contre électrode est constitué d'une plaque de platine de surface  $1 \text{ cm}^2$ .

#### ★ Electrode de travail

L'électrode travail est une électrode de laiton (alliage Cu60%-Zn40%) de surface géométrique de  $0.19625 \text{ cm}^2$ .

Pour la comparaison nous utilisé également les électrodes en :

- Cuivre pur (99.91%) de surface géométrique de  $0.2826 \text{ cm}^2$  et,
- Zinc pur (98.51%) de surface géométrique de  $0.36 \text{ cm}^2$ .

## Chapitre II. Partie expérimentale

### II.3.2. Les différentes méthodes utilisées

#### II.3.2.1. Potentiel en circuit ouvert ( $E_{ab}$ )

En électrochimie, lorsque le courant électrique soit nul ne signifie pas nécessairement que le système soit à l'équilibre. Il peut y avoir un potentiel appelé potentiel mixte dû aux phénomènes interfaciaux [24]. Ce potentiel mixte est parfois aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel « en circuit ouvert ». Il dépend de la nature du métal et du milieu environnant. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus à l'interface métal/électrolyte au cours du temps en matière de corrosion ou passivation [25].

#### II.3.2.2. La voltampérométrie

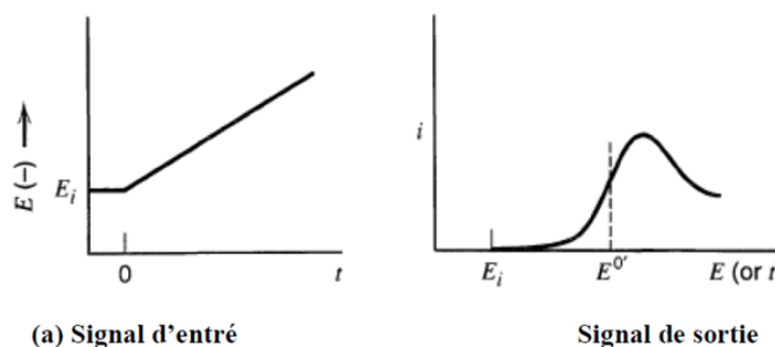
La voltampérométrie désigne l'étude des courbes intensité-potentiel d'un système électrochimique [26]. Dans cette technique, un signal de potentiel variable en fonction du temps est appliqué et le courant en fonction du potentiel est enregistré (signal de sortie).

##### (a) Voltampérométrie à balayage Linéaire du potentiel

Le potentiel d'électrode varie avec le temps d'un potentiel initial ( $E_{in}$ ) à un potentiel final ( $E_f$ ) avec une vitesse de balayage de potentiel fixe  $v = (dE/dt)$  [24].

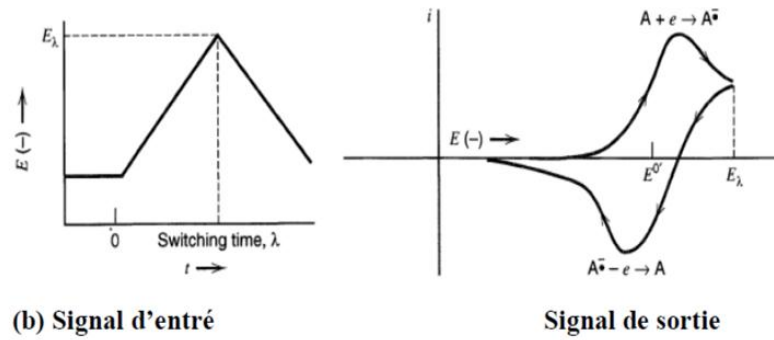
##### (b) La voltampérométrie triangulaire

C'est une technique basée sur l'imposition d'un balayage de potentiel triangulaire entre un potentiel initial ( $E_0$ ) et un potentiel final ( $E_1$ ). Le but de cette technique est d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique (la rapidité et la réversibilité de réaction).



**Figure II.2.** Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire [24].

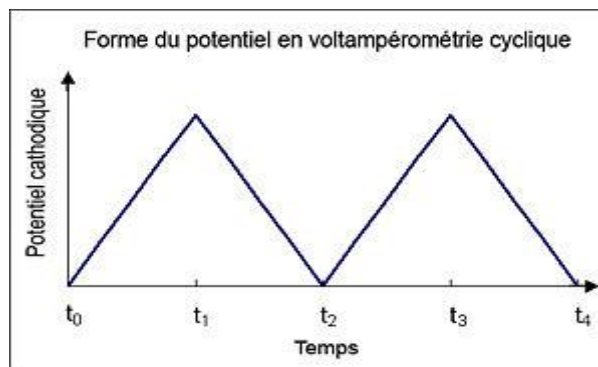
## Chapitre II. Partie expérimentale



**Figure II.3.** Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie cyclique [24].

### (c) La voltampérométrie cyclique

C'est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail. On parle de voltampérométrie *cyclique* lorsqu'on enregistre plusieurs cycles.



**Figure II.4.** Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique

### II.3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La spectrométrie d'impédance électrochimique est une technique qui permet de caractériser plus finement les différents phénomènes électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte [24].

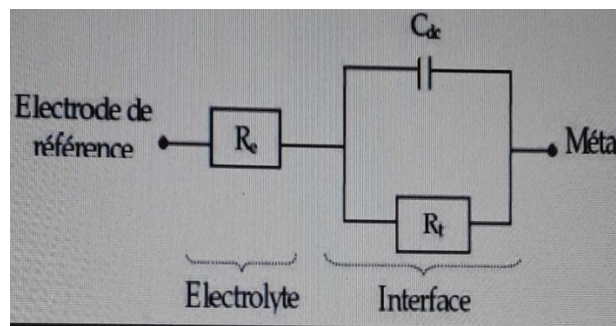
En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude notée  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à  $E(t) = E + \Delta E$  avec  $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$ . Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au

## Chapitre II. Partie expérimentale

courant stationnaire  $I$ , tel que  $I(t) = I + \Delta I$  avec  $\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))$ ,  $\Phi$  correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel [25].

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal /électrolyte peut être modélisé par un composant électrique [26].

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté  $C_{dc}$ . Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électro-actives est donc analogue à celui du circuit électrique, appelé circuit de Randles généralisé. (Figure II.5).



**Figure II.5.** Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_{tr}$ ), ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_{el}$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que  $C_{dc}$  et  $R_{tr}$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface; ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure II.6 [25].

## Chapitre II. Partie expérimentale

---

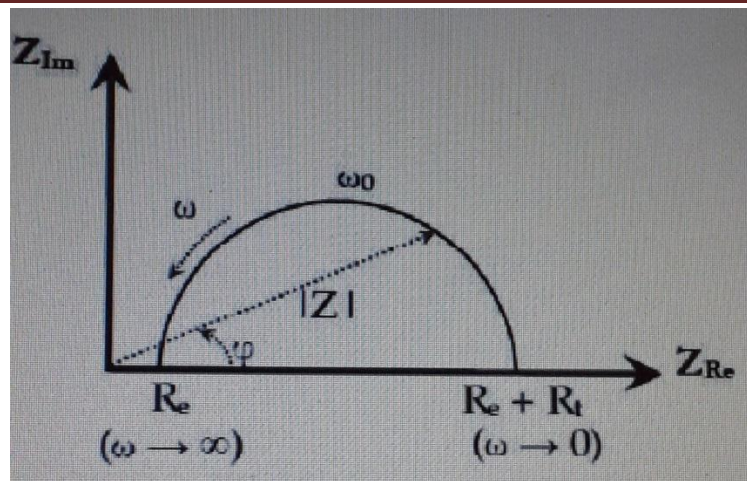


Figure II.6. Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle [25].

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

---

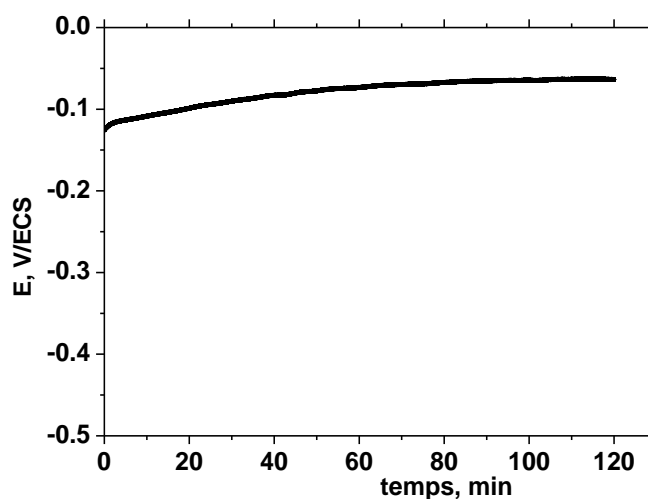
## Chapitre III. *Résultats et discussions*

Dans le présent chapitre, on va présenter les résultats de notre étude de l'effet des ions nitrates et nitrites sur le comportement électrochimique du laiton. Cette étude a été effectuée par différentes méthodes électrochimiques.

### III.1. Evolution du potentiel à l'abandon

La figure III.1 présente la variation du potentiel à l'abandon ( $E_{ab}$ ) en fonction du temps d'immersion d'électrode de laiton dans la solution de sulfate de sodium (0.01M) à 25°C pour une durée de 2 heures.

L'électrode en laiton (alliage Cu-Zn) présente un grand décalage du potentiel de - 126 à 0 min à - 62.5 mV/ECS après 120 minutes d'immersion. Ce comportement peut être attribué au changement de la nature de l'interface électrode de laiton/solution électrolytique.



**Figure III.1.** Evolution du potentiel à l'abandon d'électrode en laiton dans la solution de sulfate sodium (0.01M) à 25°C

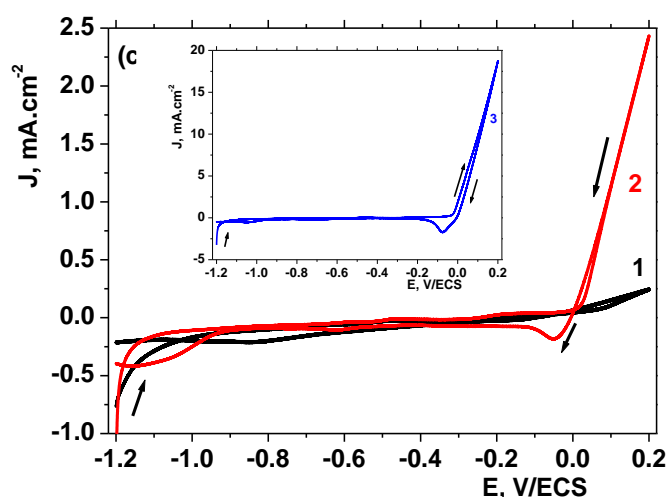
# Chapitre III Résultats et discussions

## III.2. Etude par voltampérométrie cyclique

### III.2.1. Bain au sulfate de sodium

La figure III-2 montre les voltampérommes cycliques d'électrode de laiton tracés dans la solution de sulfate de sodium de différentes concentrations (0.001, 0.01 et 0.1 M) avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/s. Il est observable que les densités de courant obtenues augmentent avec l'augmentation de la concentration en sulfate de sodium pour les trois systèmes.

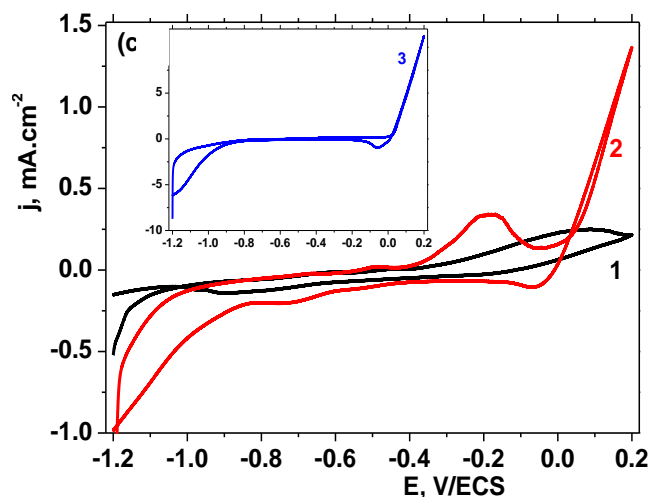
Pour l'électrode de laiton, le balayage est commencé à partir de -1.2V où un courant cathodique est observé dû à la réduction de protons ( $H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$ ). Cette zone est suivie par un palier de courant cathodique correspondant à la réduction d'oxygène dissous dans la solution. Après le potentiel d'équilibre, c'est la zone de dissolution de laiton.



**Figure III.2.** Voltampérommes cycliques d'électrode en laiton pour différentes concentrations en sulfate de sodium : (a) 0.001, (b) 0.01 et (3) 0.1M. Vitesse de balayage de potentiel  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

### III.2.2. Bain au nitrate de sodium

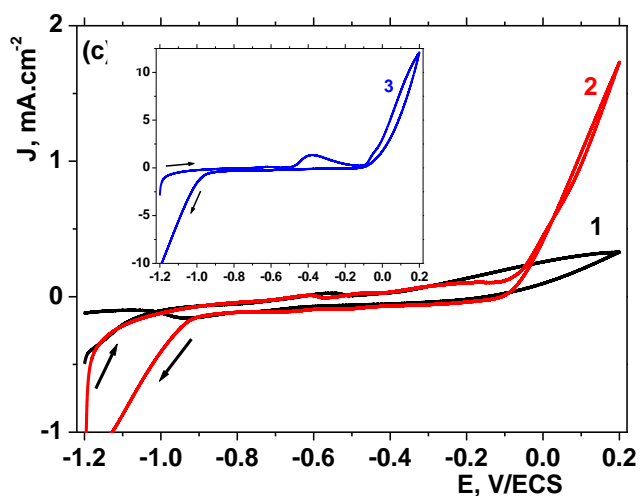
La figure III.3 regroupe les voltampérommes cycliques d'électrode de laiton obtenus dans la solution de nitrate de sodium de différentes concentrations (0.001, 0.01, 0.1M) avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/s à  $25^\circ\text{C}$ . D'une manière générale, les voltampérommes obtenus pour les trois électrodes sont similaires à ceux obtenus la solution de sulfate de sodium. Cependant, il est observable que les densités de courant cathodique sont plus importantes que celles obtenues en milieu sulfate et augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration en ions nitrates.



**Figure III.3.** Voltampérommes cycliques des électrodes en laiton pour différentes concentrations en nitrate de sodium : (a) 0.001, (b) 0.01 et (3) 0.1M. Vitesse de balayage de potentiel  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

### III.2.3. Effet des ions nitrites

La figure III.4 représente les voltampérommes cycliques d'électrode de de laiton tracés dans la solution de nitrite de sodium pour différentes concentrations. On observe que l'allure générale de ces voltampérommes est similaire à celle obtenue dans la solution au sulfate.



**Figure III.4.** Voltampérommes cycliques des électrodes en laiton pour différentes concentrations en nitrite de sodium : (a) 0.001, (b) 0.01 et (3) 0.1M. Vitesse de balayage de potentiel  $10\text{mV.s}^{-1}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

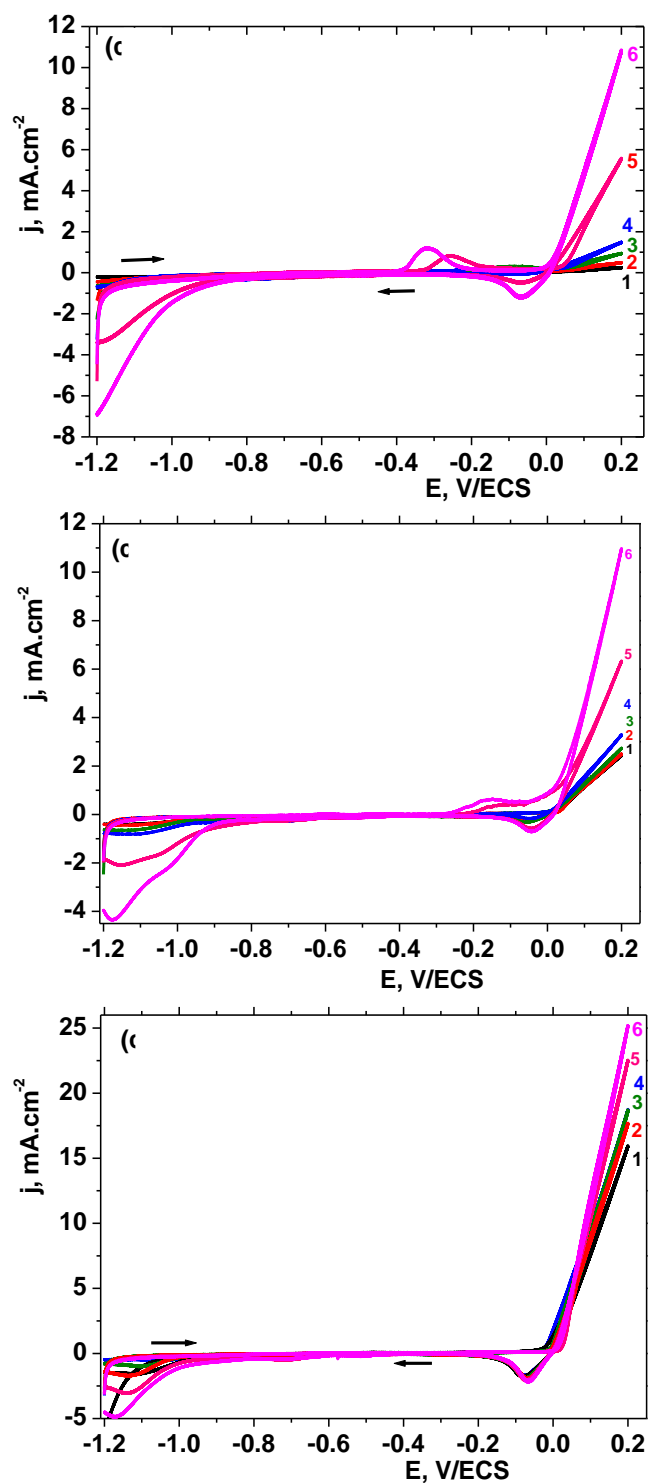
## Chapitre III Résultats et discussions

---

### III.2.4. Effet des ajouts des ions nitrates et nitrites à la solution au sulfate de sodium

#### III.2.4.1. Effet d'ajout des ions nitrates

La figure III.5 présente les voltampérogrammes cycliques des électrodes de cuivre, de zinc et de laiton tracés dans une solution de sulfate de sodium (0.001M) en présence de différentes concentrations en ions nitrates. Il est clair que l'allure générale des courbes obtenues est similaire à celles obtenues pour les trois électrodes en contact avec la solution au sulfate. Inversement, les courants anodiques pour l'électrode en laiton augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration des ions nitrates.



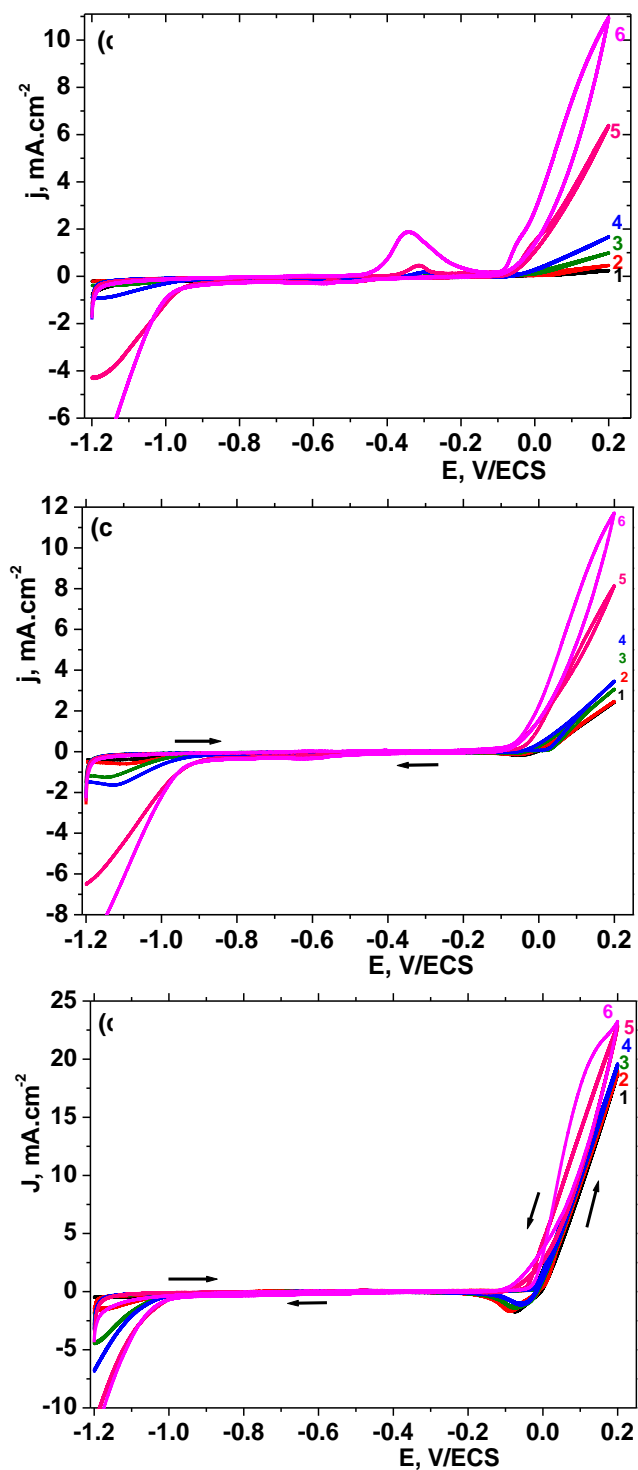
**Figure III.5.** Voltampérommes cycliques d'électrode en laiton dans la solution de sulfate de sodium (a) 0.001; (b) 0.01M ; (c) 0.1M) pour différentes concentrations en nitrate de sodium : (1) 0, (2) 0.001, (3) 0.005, (4) 0.01, (5) 0.05 et (6) 0.1M. Vitesse de balayage de potentiel  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

## Chapitre III Résultats et discussions

---

### III.2.4.2. Effet d'ajout des ions nitrites

La figure III-6 présente les voltampérogrammes cycliques des électrodes de cuivre, de zinc de laiton obtenu dans des solutions de sulfate de sodium (0.001, 0.01 et 0.1M) en présence de différentes concentrations des ions nitrites. On observe que l'allure générale des voltampérogrammes est similaire à celle obtenue dans la solution en sulfate. On observe également que les intensités de courant anodiques sont moins importantes en présence des ions nitrites alors que les intensités cathodiques sont plus intenses par rapport à ceux obtenues pour la solution au sulfate. D'autre part, on observe que les courants anodiques augmentent avec la concentration en ions nitrates quelques soient la concentration en sulfate de sodium.



**Figure III.6.** Voltampérommes cycliques d'électrode en laiton dans la solution de sulfate de sodium (a) 0.001 ; (b) 0.01 et (c) 0.1M pour différentes concentrations en nitrite de sodium : (1) 0, (2) 0.001, (3) 0.005, (4) 0.01, (5) 0.05 et (6) 0.1M. Vitesse de balayage de potentiel  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

## Chapitre III Résultats et discussions

### III.3. Etudes par les tracés de Tafel

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques d'électrode de laiton dans la solution aérée de sulfate de sodium de différentes concentrations (0.001, 0.01 et 0.1M) sont présentées dans la figure III.7. Ces courbes sont tracées après 2 heures d'immersion dans la solution électrolytique avec une vitesse de balayage de potentiel de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le tableau III.1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues tel que : la densité de courant de corrosion ( $j_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $b_c$ ), la pente de Tafel anodique ( $b_a$ ).

Il est clair qu'avec l'augmentation de la concentration en ions sulfate affecte les processus anodique et cathodique pour les trois électrodes. Il est claire également que la densité de courant de corrosion ( $j_{\text{corr}}$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration au sulfate pour le cuivre et le zinc alors que pour l'électrode au laiton on observe un comportement inverse. D'autre part, on observe que la densité de courant anodique augmente, pour une valeur fixe de potentiel, avec l'augmentation de la concentration en ions sulfate.

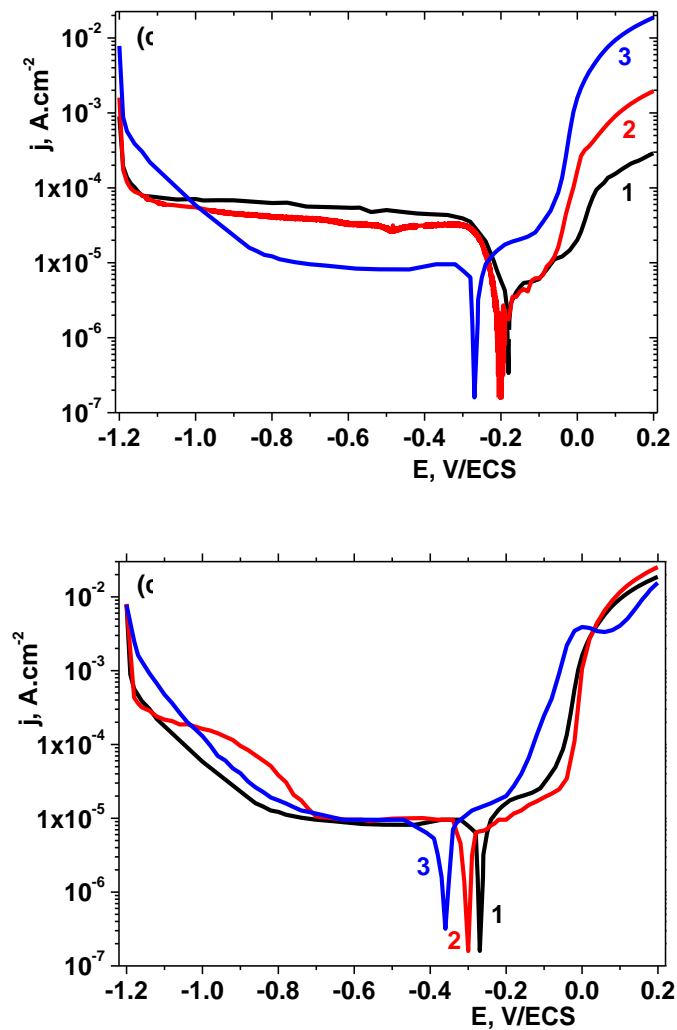
**Tableau III.1.** Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de Tafel à savoir : la densité de courant de corrosion ( $j_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $b_c$ ) et la pente de Tafel anodique ( $b_a$ ) pour les trois électrodes.

$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ M}$	$J_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}} (\text{V}/\text{ECS})$	$b_a (\text{mV}/\text{dec})$	$b_c (\text{mV}/\text{dec})$
0.001	4.46	-170	215	-898
0.01	5.32	-198	218	-877
0.1	9.79	-275	221	-888

La figure III.7 représente l'effet des ions nitrate et nitrite sur le comportement électrochimique des électrodes de cuivre, de zinc et de laiton. Ces mesures sont effectuées pour une concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0.1M et par l'ajout soit 0.1M  $\text{NaNO}_3$  ou 0.1  $\text{NaNO}_2$ . Il est observable que les ions nitrates et nitrites affectent sensiblement le comportement électrochimique des électrodes. Cet effet dépend fortement de la nature de l'électrode. De plus, on peut constater que l'effet des ions nitrates est plus important par rapport à celle des

## Chapitre III Résultats et discussions

ions nitrites. D'autre part, l'effet de ces deux anions sur le laiton reste faible par rapport à ces deux constituants.



**Figure III.7.** Courbes de Tafel d'électrode de laiton pour différentes concentrations de sulfate de sodium : (1) 0.001M, (2) 0.01M et (3) 0.1M. vitesse de balayage de potentiel de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Chapitre III Résultats et discussions

---

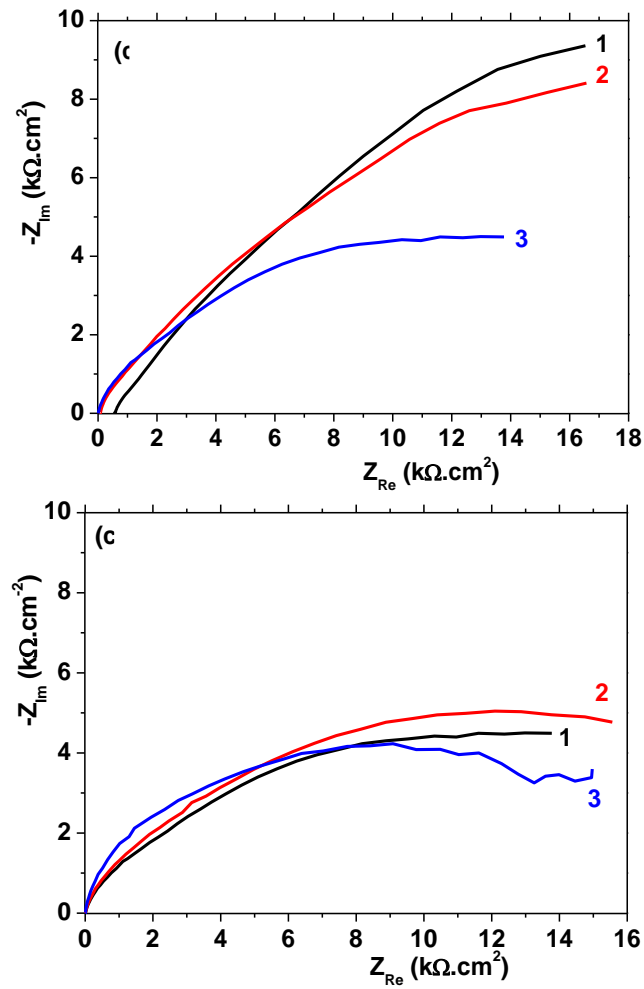
### III.4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.8 présente les spectres d'impédance électrochimique d'électrode de laiton obtenus dans la solution de sulfate de sodium de différentes concentrations (0.001, 0.01 et 0.1M). Ces spectres sont tracés aux valeurs respectives de potentiel à l'abandon mesurés après 2 h d'immersion. On constate qu'avec l'augmentation de concentration en sulfate la résistance d'électrolyte diminue indiquant l'amélioration de la conductivité électrique de la solution électrolytique.

On observe que l'allure générale des spectres est similaire pour les trois concentrations où le diamètre de demi-cercle diminue avec l'augmentation de la concentration en sulfate. L'ordre de grandeur du diamètre de demi-cercle montre le taux de blocage de la surface vis-à-vis le transfert de charge électrique.

La figure III.8 présente l'effet d'ajout des ions nitrates et nitrites (0.1M) dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) sur le laiton. Pour le laiton, il est observable que le tracé de Nyquist présente un demi-cercle en présence est en absence des ions nitrates et nitrites et que le diamètre de demi-cercle pour les nitrates est le plus importantes suggérant la formation d'un produit de corrosion qui bloque la surface d'électrode.

## Chapitre III Résultats et discussions



**Figure III.8.** Spectres de Nyquist d'électrode de laiton pour différentes concentrations de sulfate de sodium : (1) 0.001M, (2) 0.01M et (3) 0.1M mesurés aux valeurs respectives du potentiel à l'abandon.

# *Conclusion générale*

---

## *Conclusion générale*

Pendant ces dernières années le cuivre et le laiton ont pris une place de prédominante dans notre vie quotidienne, grâce à leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques excellentes. Dans ce travail de projet de fin d'étude, nous avons focalisé notre attention sur l'étude de l'effet des ions nitrates et nitrites sur le comportement électrochimique de laiton. Pour mieux mener ce travail; différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

A la fin de cette étude nous avons constaté que :

1. Le potentiel à l'abandon ( $E_{ab}$ ), pour le laiton, se décale dès le début d'immersion vers des valeurs positives pour se stabiliser après 2h d'immersion.
2. L'augmentation des concentrations en sulfate de 0.001M à 0.1M ne conduit pas à une grande augmentation des densités de courant anodiques et cathodiques d'électrodes.
3. L'augmentation des concentrations en nitrates ou en nitrites de 0.001M à 0.1M conduit à une nette amélioration des densités de courant cathodiques.
4. Le comportement électrochimique d'électrode de laiton dépend de la nature de la substance ajoutée (nitrate ou nitrite) ainsi de sa concentration.
5. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que les processus réactionnels sont très compliqués impliquant des processus de dissolution de métal et de formation des précipités sur la surface du substrat en laiton.

*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] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot «Propriétés du cuivre et de ses alliages». M333 (1988).
- [5] R. Karpagavalli, R. Balasubramaniam, Corrosion Science 49 (2007) 963–979
- [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] Mazille, Corrosion galvanique et corrosion sélective .In : F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisée. Paris : Editions de physique, p. 380 (1994).
- [10] 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.
- [11] D. Petroconino « Protection anodique. Protection cathodique », Techniques d'ingénieur, Corr. 1010 (1979).
- [12] M. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill International Ed., New York (1987).
- [13] L. Pangan, S. Taha, Jcarbon, N. Gondrexon, G. Ddorange, Rer.Sci.Eau 14(2001) 511.
- [14] S. Bahroum, B, H. Kherici, Larhyss. Journal, 9 (2011) 171.
- [15] C. Abdelbaki, C. K. Boukhi, Kev. Eng. Revourl 10 (2007) 257.
- [16] H. Lu, K. Chandran, D. Stensel, Water Research 64 (2014) 237-254.
- [17] U. Prusse, K. –D. Vorlop, J. Mol. Catalys. A : Chemical 173 (2001) 313.
- [18] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, N. Sugiura, Electrochim. Acta. 54 (2009) 4600.
- [19] M.M. El-Naggar, Corros. Sci., 42 (2000) 773.
- [20] Woo-Jin Lee, Materials Science and Engineering A, 348 (2003) 217.
- [21] A. Fiala ; A. Chibani ; A. Darchen ; A. Boulkamh ; K. Djebbar, Applied Surface Science 253 (2007) 9347.
- [22] J. Abdul Nasser, V. Rethinagiri, J. Abdul Hakeem, Adv. App. Sci. Res. 3(2012) 1749.
- [23] T. Fallavena; M. Antonow; R. S. Goncalves Applied Surface Science 253 (2006) 566.

- 
- [24] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
- [25] C. Gabrielli, *Mesures d'impédances*, Techniques de l'Ingénieur, PE 2 210 (1996).
- [26] H. H. Girault, *Electrochimie: Physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires romandes (2001).
- [27] M. B. Valcarce, S. R. D. Sanchez, M. Vazquez, *Corros. Sci.* **47** (2005) 795.
- [28] M.A. Amin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1265.