

**D012114011M**

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE 20/08/1955 DE SIKKDA**



**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

**SPECIALITE : CHIMIE APPLIQUEE**  
**OPTION : ELECTROCHIMIE-CORROSION**

**Présenté par :**

**Amina YOUNSSI**

**Intitulé**

---

***Etude électrochimique du comportement de l'alliage  
cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique***

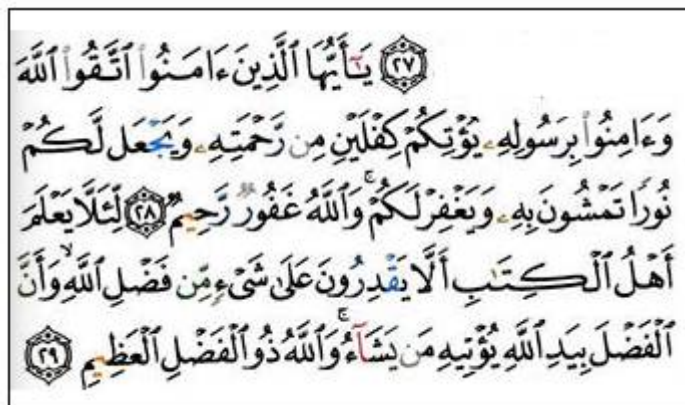
---

Soutenu le :02 /12/ 2014

**Devant le jury d'examen suivant :**

- |                       |                       |                        |            |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| • <b>C. MOUATS</b>    | Professeur            | U .Constantine         | Président  |
| • <b>K. BELMOKRE</b>  | Professeur            | U. 20 août 1955 Skikda | Rapporteur |
| • <b>M. LEGAOUIRA</b> | Professeur            | U. 20 août 1955 Skikda | Examineur  |
| • <b>M. LITIM</b>     | Maître de conférences | U. 20 août 1955 Skikda | Examineur  |
| • <b>I. BRIOUA</b>    | Docteur               | U. 20 août 1955 Skikda | Invité     |

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



*Je remercie, en premier lieu, Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce mémoire.*

*Ce travail a été effectué aux laboratoires de corrosion et traitements de surface l'université de Skikda, et au laboratoire d'électrochimie organique du département des sciences de la matière de l'université de Tebassa, sous la direction de Monsieur K. Belmokre professeur à l'université de Skikda, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie, sa gentillesse, sa réflexion et sa disponibilité, je le remercie pour m'avoir fait profiter de ses grandes connaissances en corrosion. Je le remercie également pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée au cours de la rédaction.*

*Je remercie Monsieur C. Mouats professeur, à l'université de Constantine -1, qu'il a accepté de présider le jury de ce travail.*

*Je suis reconnaissante à Monsieur M. Legaouira professeur, à l'université de 20 aout 1955 Skikda, qui a accepté de faire partie de ce jury et de juger ce mémoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M. Litim, maître de conférence à l'université de 20 aout 1955 Skikda, pour avoir mis à ma disposition ses compétences scientifiques et accepté d'examiner mon travail.*

*Je voudrai également exprimer ma gratitude à Monsieur L. Babouri maitre assistant, enseignant, de ENSET de Azzaba-Skikda, de son investissement, de son immense générosité, de l'aide précieuse qu'il m'a apportée pour finaliser cette étude et de ses bons conseils lorsque j'en ai besoin.*

*Je remercie profondément Monsieur I. Brioua, Madame Y. Boudinare, M<sup>elle</sup> N. Hammouda maîtres de conférence à l'université de Skikda de leur soutien, leur conseils précieux, leur générosité et leur aide qui m'a été utile et appréciable pour mener à bien ce travail de recherche.*

*Comme je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes enseignants de poste de graduation : Professeur K.Belmokre, docteur M.Litim, docteur Brioua, docteur Y. Boudinare, docteur N.Hammouda, docteur M.Litim, Professeur El.Aloussi, docteur A.Kebir et M<sup>elle</sup> S.Zouiten, pour leur soutien.*

*J'adresse mes remerciements à monsieur H. Grazza, ingénieur métallurgique à l'entreprise des fabrications industrielles Saryana – Batna pour ses précieux conseils et sincères ainsi qu'à sa petite famille.*

*Je remercie également, monsieurs A. Chala vice recteur chargé de la formation supérieure en gradation de formation continue et des diplomes, I. Gasmi, ingénieur de laboratoire des Rayons X de l'université de Biskra, BenAhmed chef de département de sciences de la matière de l'université de Tebassa , M. Belkhiri maître de conférence à l'université de Constantine-1, Ibrahim Cherad ingénieur mécanique à l'entreprise des constructions mécaniques Khenchla (ECMK) , monsieur Laich Zakkad, Madame I. Boukarma ingénieur de laboratoire de corrosion et traitement de surface U. Skikda et monsieur Fardi maître de conférence à l'université de Tebassa pour leur aide matérielle.*

*Je remercie également mes collègues de laboratoire L.Assia, B.Farida, K. Fayza, M. Hiba et B. Hind de leur gaieté, elles m'ont été un bon support dans les moments difficiles. Sincèrement merci à tous les ingénieurs de laboratoire de corrosion et traitement de surface de Skikda et de laboratoire de l'électrochimie organique de Tebassa.*

*Enfin, merci à toute ma famille pour leurs encouragements et particulièrement à ma mère et mon grand frère qui m'ont transmis l'ambition nécessaire à la réussite d'un tel projet sans oublier cher papa malgré ton absence tu restes toujours dans mon cœur. Un merci tout spécial à mon amie Nabila, je voudrais dire merci. Merci pour ton optimisme, ton écoute et ton aide pendant tout ce temps et pour la suite...*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.*

<b>Résumé</b>		
<i>Introduction générale</i>		<b>01</b>
<i>Chapitre (01) : Synthèse bibliographique</i>		
	<b>Introduction</b>	<b>03</b>
<b>I.</b>	<b>Le cuivre et ses alliages</b>	<b>03</b>
<b>I.1</b>	Le cuivre pur	<b>03</b>
<b>I.2.</b>	Les alliages du cuivre	<b>04</b>
<b>I.2.1.</b>	Les cuivres faiblement alliés	<b>04</b>
<b>I.2.2.</b>	Les cuivres fortement alliés	<b>05</b>
<b>I.2.2.1.</b>	Les laitons	<b>05</b>
<b>I.2.2.2.</b>	Les bronzes	<b>05</b>
<b>I.2.2.3.</b>	Les cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts	<b>05</b>
<b>I. 3.</b>	Domaines d'application du cuivre et ses alliages	<b>06</b>
<b>II.</b>	<b>Les laitons binaires</b>	<b>07</b>
<b>II.1.</b>	Les propriétés des laitons binaires	<b>09</b>
<b>II.1.1 .</b>	Propriétés physiques	<b>09</b>
<b>II.1.2.</b>	Caractéristiques mécaniques	<b>09</b>
<b>II.1.2.1.</b>	Caractéristiques de traction et de dureté	<b>09</b>
<b>II.1.2.2.</b>	Constante d'élasticité	<b>10</b>
<b>II.2.</b>	Mise en œuvre	<b>11</b>
<b>II.2.1.</b>	Les traitements thermiques	<b>11</b>
<b>II.2.2.</b>	L'usinage	<b>11</b>
<b>II.2.3.</b>	Les méthodes d'assemblage	<b>12</b>
<b>II.3.</b>	Les traitements de surfaces des laitons	<b>12</b>
<b>II.3.1.</b>	Décapage	<b>12</b>
<b>II.3.1.1.</b>	Procédé	<b>12</b>
<b>II.3.1.2.</b>	Taches rouges des laitons décapés	<b>13</b>
<b>II.3.2.</b>	Brillantage, polissage	<b>14</b>
<b>II.3.2.1.</b>	Brillantage	<b>14</b>
<b>II.3.2.2.</b>	Polissage chimique	<b>17</b>
<b>II.3.2.3.</b>	Polissage électrolytique	<b>17</b>
<b>II.3.3.</b>	Coloration	<b>18</b>
<b>II.3.3.1.</b>	Coloration noire	<b>19</b>
<b>II.3.3.1.</b>	Coloration bronze statuaire	<b>19</b>

<b>II.3.3.2.</b>	Coloration gris acier	<b>19</b>
<b>II.3.3.3.</b>	Coloration vert clair	<b>20</b>
<b>II.3.3.4.</b>	Coloration bleu-noir	<b>20</b>
<b>II.3.3.5.</b>	Coloration or	<b>20</b>
<b>II.3.3.6.</b>	Coloration brune	<b>21</b>
<b>II.3.4.</b>	Revêtements protecteurs	<b>21</b>
<b>II.3.4.1.</b>	Dépôts électrolytiques	<b>21</b>
<b>II.3.4.2.</b>	Etamage à chaud	<b>21</b>
<b>II.3.4.3.</b>	Vernis transparents	<b>21</b>
<b>III.</b>	<b>La tenue à la corrosion du cuivre et ses alliages</b>	<b>23</b>
<b>III.1.</b>	Notion sur la corrosion	<b>23</b>
<b>III.1.1.</b>	La corrosion électrochimique	<b>24</b>
<b>III.1.1.1.</b>	Définition	<b>24</b>
<b>III.1.1.2.</b>	Phénomènes	<b>25</b>
<b>III.1.1.3.</b>	La double couche	<b>28</b>
<b>III.1.1.4.</b>	Les facteurs de la corrosion	<b>29</b>
<b>III.2.</b>	Les formes de corrosion de cuivre et ses alliages	<b>31</b>
<b>III.2.1.</b>	Modes de corrosion en absence d'une couche passive	<b>31</b>
<b>III.2.2.</b>	Modes de corrosion en présence d'une couche passive	<b>33</b>
<b>III.3.</b>	La protection électrochimique	<b>37</b>
<b>III.3.1.</b>	Protection cathodique	<b>37</b>
<b>III.3.2.</b>	Protection anodique	<b>38</b>
<b>II.3. 3.</b>	Inhibition	<b>38</b>
<b>III.3.4.</b>	Revêtements métalliques	<b>39</b>
<b>III.4.</b>	Corrosion de l'alliage cuivre-zinc en milieu humide	<b>40</b>
<b>III.4.1.</b>	Le diagramme E-pH du cuivre	<b>40</b>
<b>III.4.2.</b>	Le diagramme E-pH du zinc	<b>42</b>
<b>III.4.3.</b>	Comportement du zinc en milieu neutre, acide et alcalin	<b>42</b>
<b>III.4.4.</b>	Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin	<b>43</b>
<b>III.4.5.</b>	Comportement à la corrosion des alliages de cuivre-zinc	<b>43</b>
<b>III.5.</b>	Produits d'altération des laitons en milieu acide sulfurique	<b>46</b>
<b>III.5.1.</b>	Présentation d'acide sulfurique	<b>46</b>
<b>III.5.1.1.</b>	Propriétés physiques	<b>46</b>

<b>III.5.1.2.</b>	Propriétés chimiques	<b>47</b>
<b>III.5.2.</b>	Réactivité de cuivre en milieu sulfate	<b>48</b>
<b>III.5.2.1.</b>	Les oxydes	<b>50</b>
<b>III.5.2.2.</b>	Les oxy-hydroxy Sulfates	<b>50</b>
<b>III.5.3.</b>	Réactivité de zinc en milieu sulfate	<b>50</b>
<b><i>Chapitre (02) : Conditions Et Techniques Expérimentales</i></b>		
<b>Introduction</b>		<b>52</b>
<b>I.</b>	<b>Matériaux d'étude et milieux d'essais</b>	<b>52</b>
<b>I.1.</b>	Matériaux	<b>52</b>
<b>I.2.</b>	Milieux	<b>54</b>
<b>I.3.</b>	Montage expérimental	<b>55</b>
<b>II.</b>	<b>Techniques expérimentales d'étude de la corrosion</b>	<b>56</b>
<b>II. 1.</b>	Les techniques d'études électrochimiques	<b>57</b>
<b>II.1.1.</b>	Méthodes stationnaires	<b>57</b>
<b>II.1.1.1.</b>	Potentiel de corrosion	<b>57</b>
<b>II.1.1.2.</b>	Courbes de polarisation	<b>58</b>
<b>II.1.1.3.</b>	Mesure de la résistance de polarisation	<b>62</b>
<b>II.1. 2.</b>	Méthodes non stationnaire (Transitoire)	<b>62</b>
<b>II.1. 2.1.</b>	La spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>63</b>
<b>II. 2.</b>	Méthodes de caractérisation de structure et observation de surface	<b>68</b>
<b>II.2.1.</b>	Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)	<b>68</b>
<b>II.4.2.1.</b>	Diffraction des rayons X (DRX)	<b>69</b>
<b><i>Chapitre(03) : Résultats et discussions</i></b>		
<b>Introduction</b>		<b>71</b>
<b>I.</b>	<b><i>Etude électrochimique cuivre pur en milieu H2SO4 0.1M</i></b>	<b>71</b>
<b>I.1.</b>	Potentiel du Circuit Ouvert	<b>71</b>
<b>I.2.</b>	Courbe de polarisation	<b>72</b>
<b>I.3.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique du cuivre en milieu H2SO4 0.1M	<b>75</b>
<b>II.</b>	<b><i>Etude électrochimique zinc pur en milieu H2SO4 0.1M</i></b>	<b>78</b>
<b>II.1.</b>	Potentiel à Circuit Ouvert	<b>78</b>
<b>II.2.</b>	Courbe de polarisation	<b>78</b>
<b>II.3.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique de zinc en milieu H2SO4 0.1M	<b>81</b>

<b>III.</b>	<i>Etude électrochimique de l'alliage binaire Cu-Zn 38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M</i>	<b>83</b>
<b>III.1.</b>	Potentiel du Circuit Ouvert	<b>83</b>
<b>III.2.</b>	Courbe de polarisation	<b>84</b>
<b>III.3.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>87</b>
<b>IV.</b>	<i>L'effet de quelques paramètres expérimentaux sur le comportement de l'alliage binaire Cu-Zn 38</i>	<b>89</b>
<b>IV.1.</b>	<b>L'effet de pH d'acide sulfurique</b>	<b>89</b>
<b>IV.1.1.</b>	Potentiel à Circuit Ouvert	<b>89</b>
<b>IV.1.2.</b>	Courbe de polarisation	<b>90</b>
<b>IV.1.3.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>92</b>
<b>IV.2.</b>	<b>L'effet du Vieillissement sur l'alliage binaire Cu-Zn 38 à 0.1M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>95</b>
<b>IV.2.1.</b>	<i>Courtes durées d'immersion</i>	<b>95</b>
<b>IV.2.1.1.</b>	Courbe de polarisation	<b>95</b>
<b>IV.2.1.2.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique de Cu-Zn 38 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	<b>97</b>
<b>IV.2.2.</b>	<i>Moyennes durées d'immersion</i>	<b>100</b>
<b>IV.2.2.1.</b>	Courbe de polarisation	<b>100</b>
<b>IV.2.2.2.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>102</b>
<b>IV.2.3.</b>	<i>Longues durées d'immersion</i>	<b>105</b>
<b>IV.2.3.1.</b>	Courbe de polarisation	<b>105</b>
<b>IV.2.3.1.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>107</b>
<b>IV. 3.</b>	<b>L'effet de teneur en zinc</b>	<b>109</b>
<b>IV. 3.1.</b>	Potentiel du Circuit Ouvert	<b>109</b>
<b>IV. 3.2.</b>	Courbes de polarisation	<b>110</b>
<b>IV. 3.3.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>112</b>
<b>V.</b>	<b>Caractérisations structurale et observation de surface</b>	<b>114</b>
<b>V.1.</b>	Observation des surfaces au MEB	<b>114</b>
<b>V.2.</b>	Diagrammes des rayons X	<b>114</b>
<b>Conclusion générale</b>		<b>118</b>
<b>Les références bibliographiques</b>		

<b>Tab</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Propriétés physiques des laitons binaires.	09
<b>I.2</b>	Caractéristiques de traction et de dureté	10
<b>I.3</b>	Constantes d'élasticité des laitons binaires.	10
<b>I.4</b>	Aptitude a l'usinage des laitons.	11
<b>I.5</b>	Les rapports acide nitrique/ acide sulfurique trouver dans la pratique.	15
<b>I.6</b>	Les compositions des mélanges les plus actives.	17
<b>I.7</b>	Echelle des potentiels standards de quelques métaux.	27
<b>I.8</b>	Les principaux facteurs de corrosion.	29
<b>I.9</b>	Regroupe les taux de corrosion généralisée de certains alliages de cuivre et obtenus à la température ambiante dans l'eau de mer naturelle.	32
<b>I.10</b>	Exemples d'hydrates de l'acide sulfurique	47
<b>II.1</b>	Compositions chimiques des échantillons.	53
<b>II.2</b>	Caractéristiques physiques de l'alliage Cuivre-Zinc 38.	54
<b>II.3</b>	Caractéristiques mécaniques de l'alliage Cuivre-Zinc 38.	54
<b>II.4</b>	Propriétés de milieu acide ( $H_2SO_4$ 0.1M) et l'eau bidistillée.	54
<b>II.5</b>	Propriétés des milieux acides sulfuriques.	55
<b>III.1</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation de Cu dans $H_2SO_4$ 0.1M après 1h d'immersion.	75
<b>III.2</b>	Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour Cu à $H_2SO_4$ 0.1M après une heure d'immersion.	77
<b>III.3</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques à partir de la courbe de polarisation de zinc dans $H_2SO_4$ 0.1M après une heure d'immersion.	81
<b>III.4</b>	Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour Zn dans $H_2SO_4$ 0.1M après une heure d'immersion.	82
<b>III.5</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de courbe de polarisation de Cu-Zn 38 dans $H_2SO_4$ 0.1M après une heure d'immersion.	86
<b>III.6</b>	Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour Cu-38 Zn à $H_2SO_4$ 0.1M après une heure d'immersion.	88
<b>III.7</b>	Valeurs du potentiel d'abandon et potentiel à l'immersion du laiton	90

	binaire H62 à différentes concentrations d'acide sulfurique.	
<b>III.8</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de courbe de polarisation de Cu-38 Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après une heure d'immersion.	91
<b>III.9</b>	Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour Cu-38 Zn à H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.	93
<b>III.10</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques à partir de la courbe de polarisation de l'alliage Cu-Zn 38 dans l'acide sulfurique après courtes durées d'immersion.	97
<b>III.11</b>	Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour laiton binaire Cu Zn 38 à courtes durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.	98
<b>III.12</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à moyennes durées d'immersion.	102
<b>III.13</b>	Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour laiton Cu Zn 38 à moyennes durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.	103
<b>III.14</b>	Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de courbe de polarisation de l'alliage Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après longues durées d'immersion.	106
<b>III.15</b>	Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour laiton Cu Zn 38 à longues durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.	108
<b>III.16</b>	Les valeurs de potentiel d'abandon des échantillons à 0.1M d'acide sulfurique.	109
<b>III.17</b>	Valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation d'échantillons Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après 1h d'immersion.	111
<b>III.18</b>	Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour laiton Cu Zn 38 à longues durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.	113
<b>III.19</b>	Les résultats expérimentaux obtenus des pics de Cu-Zn 38 après polarisation dans l'eau Bidistillée à 1h d'immersion par rapport à sa fiche PCPDF.	115

---

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>III.20</b>	Les résultats expérimentaux obtenus de spectre de Cu-Zn 38 après traçage de la courbe de polarisation dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion par rapport à sa fiche PCPDF.	116
---------------	---	-----

<b>Fig</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1.</b>	Consommation industrielle mondiale du cuivre et ses alliages.	<b>07</b>
<b>I.2</b>	Diagramme d'équilibre des laitons binaires.	<b>08</b>
<b>I.3</b>	(A) :CuZn15 recuit. Structure monophasée $\alpha$ (B) : CuZn40 recuit. Structure biphasée $\alpha+\beta'$ ( $\alpha$ en clair, $\beta'$ en foncé).	<b>08</b>
<b>I. 4</b>	Les bains de décapage des laitons avec des doseurs de concentration d'acide sulfurique.	<b>12</b>
<b>I.5</b>	Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution.	<b>25</b>
<b>I.6</b>	Double couche. Interface métal-solution.	<b>29</b>
<b>I.7</b>	Un tas des morceaux des instruments corrodé fabriqué en laiton.	<b>32</b>
<b>I.8</b>	Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.	<b>33</b>
<b>I.9</b>	Corrosion par piqûres du cuivre dans l'eau froide.	<b>33</b>
<b>I.10</b>	Le double aspect de l'attaque par cavitation.	<b>34</b>
<b>I.11</b>	La morphologie de l'attaque a observé sur le laiton $\alpha$ Cu-30Zn après traçage de courbe de polarisation dans une solution de NaNO <sub>2</sub> 1M (pH=12).	<b>35</b>
<b>I.12</b>	Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton	<b>36</b>
<b>I.13</b>	Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.	<b>36</b>
<b>I.14</b>	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C.	<b>41</b>
<b>I.15</b>	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C.	<b>42</b>
<b>I.16</b>	Structure de l'acide sulfurique.	<b>46</b>
<b>I. 17</b>	Illustration de la formation de cuprite et de brochantite sur le cuivre pur en milieu aéré.	<b>48</b>
<b>I. 18</b>	Diagramme de prédominance du système $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ - pH à 25 °C	<b>49</b>
<b>I. 19</b>	Principaux scénarios de formation de la patine en fonction de la teneur en sulfate du milieu.	<b>50</b>
<b>II.1</b>	Electrode de travail cuivre zinc 38.	<b>52</b>
<b>II.2</b>	Electrode de travail cuivre zinc 40.	<b>52</b>
<b>II.3</b>	Electrode de travail cuivre pur.	<b>52</b>
<b>II.4</b>	Electrode de travail zinc pur.	<b>52</b>
<b>II.5</b>	Les échantillons utilisés pour notre étude.	<b>53</b>
<b>II.6</b>	Montage expérimental à trois électrodes.	<b>55</b>

<b>II.7</b>	Montage expérimental à trois électrodes équipé d'un Voltalab 40 PGZ 301 piloté avec un PC.	<b>56</b>
<b>II.8</b>	Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.	<b>57</b>
<b>II.9</b>	Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox $z^+$ (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.	<b>59</b>
<b>II.10</b>	Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.	<b>60</b>
<b>II.11</b>	Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.	<b>61</b>
<b>II.12</b>	Mesure de la résistance de polarisation.	<b>62</b>
<b>II.13</b>	Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.	<b>64</b>
<b>II.14</b>	Schéma d'une fonction de transfert.	<b>64</b>
<b>II.15</b>	Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).	<b>66</b>
<b>II.16</b>	Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.	<b>67</b>
<b>II.17</b>	Photographie du microscope électronique à balayage Philips ESEM XL30.	<b>69</b>
<b>II.18</b>	Schéma de la loi de Bragg.	<b>69</b>
<b>II.19</b>	Schéma de l'appareillage.	<b>69</b>
<b>II.20</b>	Photographie du diffractomètre automatisé de type Siemens D500.	<b>70</b>
<b>III.1</b>	Evolution du $E_{\text{corr}}$ du Cu dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M	<b>71</b>
<b>III.2</b>	Courbe de polarisation(E-i) du Cu dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M après 1h d'immersion.	<b>72</b>
<b>III.3</b>	Courbe de polarisation(E-Log i) du Cu en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M après 1h d'immersion.	<b>73</b>
<b>III.4</b>	Diagrammes de Nyquist du Cu dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M à 1h d'immersion.	<b>75</b>
<b>III.5</b>	Schéma de circuits électrique équivalent de Cu à $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M utilisé.	<b>76</b>
<b>III.6</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour le Cu après 1h d'immersion dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M. (Représentation du Phase et Module en fonction de la Fréquence)	<b>77</b>
<b>III.7</b>	Evolution de $E_{\text{corr}}$ du Zn dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M.	<b>78</b>

<b>III.8</b>	Courbe de polarisation(E-i) du Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M après 1h d'immersion (Le cadre inséré représente l'élargissement de l'échelle dans la partie (-1.1V à 1.05V)).	<b>79</b>
<b>III.9</b>	Courbe de polarisation(E-Log i) du zinc dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M après 1h d'immersion.	<b>80</b>
<b>III.10</b>	Diagramme de Nyquist du Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M après 1h d'immersion.	<b>81</b>
<b>III.11</b>	Schéma du circuit électrique équivalent de Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	<b>82</b>
<b>III.12</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Zn après 1h d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M. (Représentation de Phase et Module en fonction de la Fréquence).	<b>82</b>
<b>III.13</b>	Evolution d'E <sub>corr</sub> du Cu- Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	<b>83</b>
<b>III.14</b>	Courbe de polarisation(E-i) du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M après 1h d'immersion.	<b>84</b>
<b>III.15</b>	Courbe de polarisation(E-Log i) du Cu-38 Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M après 1h d'immersion.	<b>85</b>
<b>III.16</b>	Diagramme de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion.	<b>87</b>
<b>III.17</b>	Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	<b>87</b>
<b>III.118</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan de Bode obtenus pour le Cu-Zn 38 après 1h d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M. (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).	<b>88</b>
<b>III.19</b>	Evolution de E <sub>corr</sub> de Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différents concentrations.	<b>89</b>
<b>III.20</b>	Courbes de polarisation(E-i) du Cu-38 Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à différentes concentrations après 1h d'immersion.	<b>90</b>
<b>III.21</b>	Courbes de polarisations (E-Log i) du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différents concentrations après 1h d'immersion.	<b>91</b>
<b>III.22</b>	Diagrammes de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différents concentrations après une 1h d'immersion.	<b>92</b>
<b>III.23</b>	Schéma du circuit électrique équivalent, du Cu-38 Zn dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes concentrations.	<b>93</b>
<b>III.24</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour le Cu- Zn 38 après 1h d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différents concentrations (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).	<b>94</b>

<b>III.25</b>	Les courbes de polarisation(E- i) du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à courtes durées d'immersion.	<b>95</b>
<b>III.26</b>	Les courbes de polarisation(E-Log i) obtenues de Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à courtes durée d'immersion.	<b>96</b>
<b>III.27</b>	Les Diagrammes de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à courtes durées d'immersion.	<b>97</b>
<b>III.28</b>	Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 à courte durée d'immersion dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	<b>98</b>
<b>III.29</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Cu-Zn 38 à courte durée d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).	<b>99</b>
<b>III.30</b>	Les courbes de polarisation(E- i) obtenues de Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à moyennes durées d'immersion.	<b>100</b>
<b>III.31</b>	Courbes de polarisation (E- Logi) obtenues pour Cu-Zn 38 à 0.1M d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à moyennes durés d'immersion (1 à 7 jours).	<b>101</b>
<b>III.32</b>	(a) Les diagrammes de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à moyennes durés d'immersion. (b) représente l'élargissement de l'échelle dans la partie hautes fréquences (Paramètre en Hz).	<b>102</b>
<b>III.33</b>	Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 à moyennes durées d'immersion dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	<b>103</b>
<b>III.34</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Cu-Zn 38 à moyennes durées d'immersion dans la solution 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).	<b>103</b>
<b>III.35</b>	Courbes de polarisation (E-i) obtenues pour Cu-Zn 38 à 0.1M d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à longues durée d'immersion.	<b>105</b>
<b>III.36</b>	Courbes de polarisation (E-log i) obtenues pour Cu-Zn 38 à 0.1M d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à longues durées d'immersion.	<b>106</b>
<b>III.37</b>	Diagrammes de Nyquist du Cu-Zn 38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à longues durées d'immersion.	<b>107</b>
<b>III.38</b>	Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 à longues durées	<b>107</b>

	d'immersion dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	
<b>III.39</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Cu-Zn 38 longues durées d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence)	<b>108</b>
<b>III.40</b>	Evolution de E <sub>corr</sub> de Cu, Cu -Zn 38 et Cu -Zn 40 à 0.1M d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	<b>109</b>
<b>III.41</b>	Les courbes de polarisation(E-i) obtenues de Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion.	<b>110</b>
<b>III.42</b>	Courbes de polarisation(E-Log i) de Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 obtenus dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion.	<b>111</b>
<b>III.43</b>	Les diagrammes de Nyquist Z du Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion. Le cadre inséré : Spectre du Cu dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion.	<b>112</b>
<b>III.44</b>	Schéma du circuit électrique équivalent pour les hautes fréquences(HF) de Cu-Zn 38, Cu-Zn 40, Cu et Zn dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à une heure d'immersion.	<b>112</b>
<b>III.45</b>	Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour les échantillons cuivre, zinc, cuivre-zinc 38 et cuivre-zinc 40 à une heure d'immersion dans la solution 0.1M d'acide sulfurique. (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).	<b>113</b>
<b>III.46</b>	L'observation au MEB de La morphologie de l'attaque sur le laiton α Cu-Zn 38 après polarisation dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	<b>114</b>
<b>III.47</b>	Diffractogrammes des rayons X du Cu-Zn 38 après polarisation dans l'eau Bidistillée à 1h d'immersion.	<b>115</b>
<b>III.48</b>	Diffractogrammes des rayons X du Cu-Zn 38 après polarisation dans une solution d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1h d'immersion.	<b>116</b>
<b>III.49</b>	La superposition des deux Diffractogrammes des rayons X d'alliage Cu-Zn 38.	<b>117</b>

### Introduction

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions...; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles parmi lesquels : l'utilisation de métaux non ferreux.

Le cuivre et ses alliages possèdent de grandes applications dans notre environnement à cause de leurs résistances naturelles à la corrosion, de bonnes propriétés mécaniques, une haute conductivité thermique et électrique, une bonne capacité à souder, c'est pourquoi ces matériaux sont largement utilisés dans des applications industrielles telles que les échangeurs thermiques, les appareils électroniques, les constructions et les applications marines.

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 ; la nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Malgré cette propriété d'auto protection, ces alliages peuvent subir une corrosion sévère en milieu acide aéré ou dans des milieux industriels pollués contenant les ions chlorures, sulfates ou nitrates. Bien que le comportement du laiton vis-à-vis de la corrosion est moins important par rapport à d'autres métaux, on ne peut pas ignorer ses conséquences.

Toute fois le tartre et les produits de corrosion qui peuvent s'y former lors du fonctionnement ont effet négatif sur le transfert de chaleur et la conduction électrique, c'est pourquoi le détartrage périodique avec des solutions de décapage comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique diluées sont nécessaires pour l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...), dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique.

Ces facteurs ont incité les chercheurs à travailler sur le développement d'altération des laitons binaires à l'action d'agressivité de ces acides, les mécanismes de formation des produits de corrosion, ainsi les types de corrosion manifesterons. Plusieurs solutions sont proposées concernent pour limiter l'attaque de ce matériau.

Ce travail est une contribution à l'étude de la corrosion du cuivre pur, zinc pur et l'alliage binaire cuivre-zinc<sup>38</sup> dans la solution diluée de l'acide sulfurique à température ambiante.

Le manuscrit comporte en plus de l'introduction, trois chapitres ; le premier chapitre présente les données bibliographiques indispensables à l'élaboration de notre projet, le second chapitre a trait à quelques définitions fondamentales sur les méthodes utilisées : méthodes électrochimiques stationnaire et non stationnaire et autres méthodes de caractérisation, aussi quelques détails sur Les dispositifs expérimentaux (matériaux et montages) utilisés dans cette étude et enfin le troisième chapitre est consacré à présentation des différents essais effectués, des résultats obtenus et leurs interprétations concernant l'effet de l'acide sulfurique sur la cinétique du Cu-Zn 38 ainsi que sur leurs principaux éléments d'alliage .

A l'aide de quelques paramètres expérimentaux, nous tenterons de suivre l'évolution de la formation du film en condition de polarisation sur l'alliage binaire cuivre zinc en milieu acide sulfurique en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique et quelques méthodes de caractérisation de surface. Le manuscrit est clos par une conclusion générale qui met en exergue les principaux résultats trouvés.



Chapitre 1



Synthese



Bibliographie

### **Introduction**

Les alliages de cuivre font partie des métaux et alliages non ferreux. L'utilisation industrielle des matériaux sidérurgiques, laisse une très grande part aux alliages à base de fer (acier, fonte). Ces matériaux se mettent en forme facilement, ils ont des propriétés mécaniques intéressantes (surtout les aciers) et ont un coût de production faible (sauf les aciers alliés). Ce sont ces raisons qui expliquent que ce sont les alliages les plus utilisés (production 20 fois plus élevée que celle de tous les autres métaux réunis). Leur principal inconvénient est une très grande faiblesse aux attaques de la corrosion. Il existe certains remèdes (aciers alliés) mais restent chers.

On peut trouver à moindre prix des matériaux qui résistent bien à la corrosion : les métaux et alliages non ferreux. Leur résistance à la corrosion n'est pas le seul motif de leur emploi: On peut rechercher d'autres paramètres comme les facilités au moulage ou la conduction thermique ou électrique (ou la non conduction), la masse volumique plus faible que celle des aciers... etc [01].

### **I. Le cuivre et ses alliages**

#### **I.1. Le cuivre pur**

Le cuivre est un élément chimique de symbole **Cu** et de numéro atomique **29**, il appartient au groupe **11** et de période **4**. Sa masse atomique est de **63,546g /mole**, il est représenté sur notre planète par deux isotopes stables :  **$^{63}\text{Cu}(69,17\%)$** ,  **$^{65}\text{Cu}(30,83\%)$**

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec. Il existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ **50mg /Kg**.

Les principaux minerais du cuivre sont : soit des sulfures, comme la covellite (**CuS**), le chalcocite (**Cu<sub>2</sub>S**), la chalcopyrite (**CuFeS<sub>2</sub>**) et la bornite (**Cu<sub>3</sub>FS<sub>3</sub>**), soit des oxydes, comme la malachite [**Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>**], la chrysocolle (**CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O**) et la chalcantithe (**CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O**).

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont : le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (maillechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium [02].

Le cuivre est intéressant pour plusieurs raisons :

- ◆ sa faible résistivité électrique (cuivre pur :  $\rho_e = 16.8 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$ ) ;
- ◆ sa faible température de fusion ( $T_f = 1\ 084\ ^\circ C$ ) ;
- ◆ sa grande conductivité thermique ( $\lambda = 401\ W/(m \cdot K)$ ) ;
- ◆ sa faible limite élastique (cuivre pur recuit :  $7\ MPa$ ) et sa grande ductilité ( $A\%$  jusqu'à  $50\ %$ ), donc sa grande formabilité : c'est un métal cubique à faces centrées ;
- ◆ sa résistance naturelle à la corrosion : il réagit avec le dioxygène de l'air pour former une couche d'oxyde  $Cu_2O$  compacte et protectrice, de couleur noire ; il réagit également avec le dioxyde de carbone pour former le Vert-de-gris [03].

### I.2. Les alliages du cuivre

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. Le cuivre n'a pas en lui-même une grande aptitude à être usiné. En revanche, certains de ses alliages, et tout particulièrement le laiton ont d'excellentes capacités d'usinabilité. De nombreux alliages de cuivre existent, d'intérêt technologique. Les grandes familles de ces alliages sont [04] :

#### I.2.1. Les cuivres faiblement alliés

Ces alliages cuivreux contiennent des éléments d'alliages dont la teneur est inférieure à 2% poids. Le plus souvent, ces additions permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques, tout en conservant une excellente conductibilité électrique et thermique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion :

- ◆ l'argent améliore la tenue à chaud,
- ◆ le tellure est utilisé pour la fabrication par usinage,
- ◆ le chrome augmente la résistance aux déformations,
- ◆ le béryllium permet d'obtenir des caractéristiques mécaniques élevées.

La multitude des besoins industriels induit l'existence de nombreux autres alliages dans cette catégorie : le cuivre à l'étain, au zirconium, au fer, au soufre, au plomb, au manganèse, etc ... [05]

### **I.2.2. Les cuivres fortement alliés**

#### **I.2.2.1. Les laitons**

Les laitons sont des alliages à base de cuivre et de zinc. Ils contiennent de **5% à 45%** en poids de zinc, ce sont les laitons simples. On peut ajouter des éléments d'addition :

- Laitons au plomb : ils contiennent environ 40% de zinc et 1% à 3% de plomb. Ils possèdent une très grande aptitude à l'usinage. Le plomb, pratiquement insoluble dans les laitons, est disséminé en fins globules qui provoquent une bonne fragmentation des copeaux dans les opérations de décolletage et intervient également comme lubrifiant, en raison de son bas point de fusion.
- Laitons spéciaux : certains éléments d'addition comme l'étain, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le fer, le silicium, ou même l'arsenic ont pour effet d'améliorer certaines propriétés des laitons, en particulier leurs caractéristiques mécaniques. Ils contribuent en même temps, dans la plupart des cas, à l'augmentation de leur résistance à la corrosion [06].

#### **I.2.2.2. Les bronzes**

Les bronzes sont essentiellement des alliages de cuivre et d'étain, bien que le terme bronze soit appliqué parfois, mais improprement, à d'autres alliages cuivreux. La teneur en étain des alliages industriels est comprise entre **3** et **20%**. Aux teneurs plus élevées, les bronzes deviennent de plus en plus fragiles et sont alors réservés à des emplois très particuliers, comme la fabrication des cloches par exemple, qui contiennent **20 à 25 %** d'étain.

Ils possèdent une excellente aptitude au moulage d'une part, et une excellente résistance à la corrosion et un bon coefficient de frottement d'autre part [07].

#### **I.2.2.3. Les cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts**

- *Les cupro-aluminiums* contiennent de **4** à **15%** environ d'aluminium avec addition simultanée ou non de fer, nickel ou manganèse, à des teneurs maximales pour chacun de ces éléments de l'ordre de **5%**. Ils sont caractérisés par une bonne résistance aux différentes formes de corrosion chimique, et en particulier à la corrosion marine, alliée à des caractéristiques mécaniques élevées.
- *Les cupro-nickels* : Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toute proportion, de sorte que tous les alliages composés de ces deux éléments sont utilisables. Les propriétés dominantes des cupro-nickels résident dans leur excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer, leurs propriétés anti-fouling ainsi que dans leurs bonnes caractéristiques mécaniques.

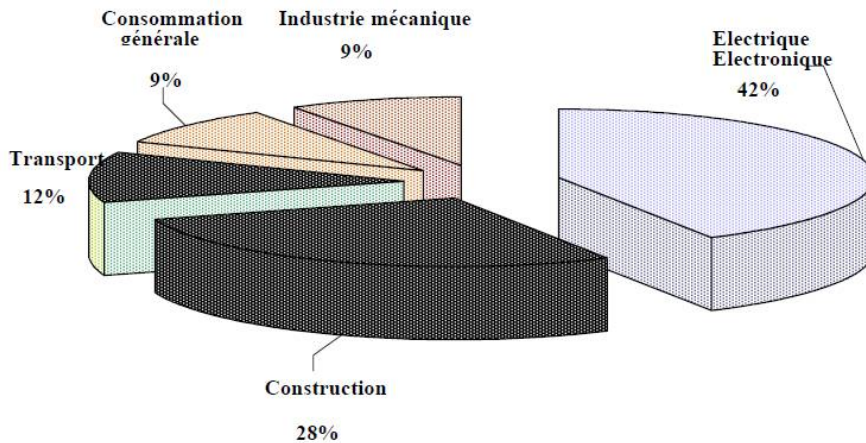
- *Les maillechorts* sont des alliages de cuivre, de nickel et de zinc. Leurs propriétés générales sont intermédiaires entre celles des laitons et celles des cupro-nickels. Ils allient à une couleur agréable une facilité de travail comparable à celle des laitons, avec, cependant, des caractéristiques mécaniques légèrement supérieures. Leur résistance à la corrosion, plus faible que celle des cupro-nickels, est néanmoins satisfaisante dans de nombreux milieux [07].

### **I. 3. Domaines d'application du cuivre et ses alliages**

Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique et thermique, résistance à la corrosion, recyclabilité) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro [08].

Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense :

- Les laitons sont utilisés sous forme de tôles, bandes, barres, profilés, tubes, fils et pièces moulées.
- Toutes les propriétés des bronzes qui s'ajoutent à une bonne conductibilité électrique, les désignent naturellement pour la fabrication de tous les ressorts, bagues, rondelles et contacts pour les industries mécaniques, électriques ou électroniques.
- L'utilisation des cupro-aluminiums les plus fréquentes concernent des pièces ou ensembles destinés à évoluer en milieu marin (hélices de navire, gouvernails, pompes...)
- L'ensemble de propriétés destinent les cupro-nickels à des utilisations 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.
- Les maillechorts sont très utilisés en orfèvrerie et décoration (plats, couverts, boîtiers de montre...) [07].



**Figure I.1.** Consommation industrielle mondiale du cuivre et ses alliages [04].

## II. Les laitons binaires

Les laitons simples(ou binaires) ne contiennent que du cuivre et du zinc. Au fur et à mesure que la teneur en zinc augmente, la température de fusion et la conductibilité électrique du métal diminuent, alors que ses qualités de résistance mécanique et de dureté s'améliorent [06].

Le diagramme de phase du système cuivre-zinc (**Figure II.2**) 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 [09].

On a, 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 [06].

Les laitons simples sont définis par les normes **NF A 51-104** (laminés), **NF A 51-103** (tubes) et **NF A 51-104** (barres et fils). Un exemple des deux types de structures  $\alpha$  et  $\alpha + \beta'$  est illustré sur les photos **I.3** (A, B) [10].

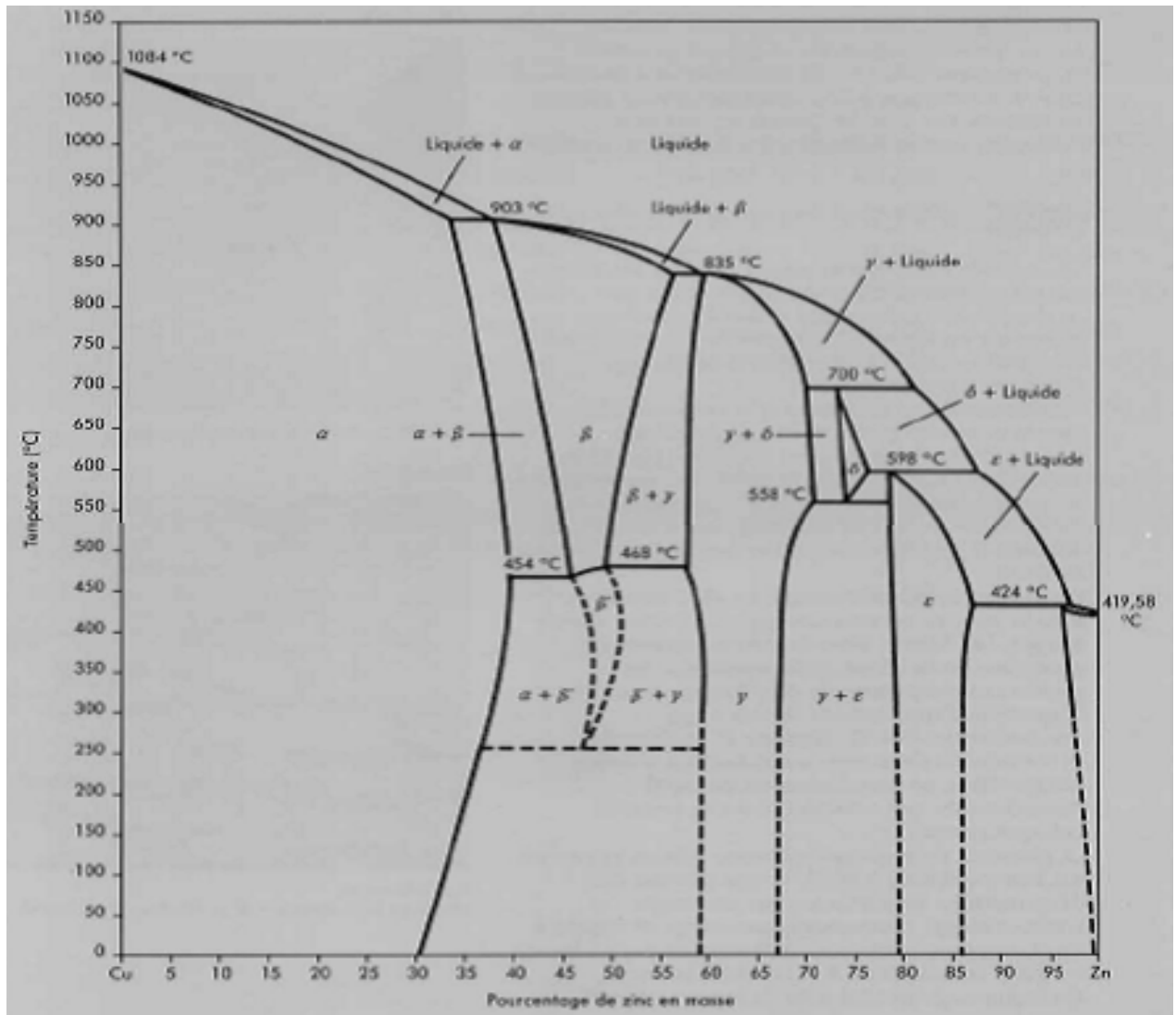


Figure I.2: Diagramme d'équilibre des laitons binaires [11].

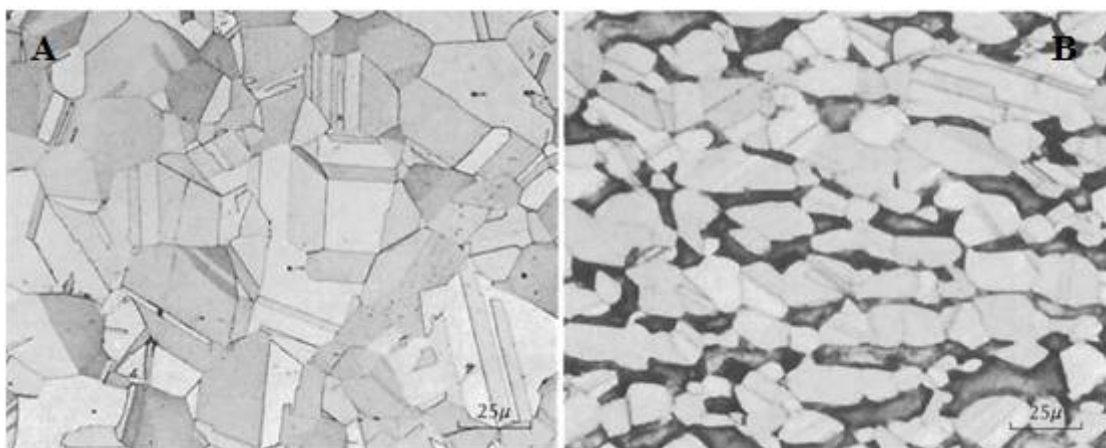


Figure I.3 : (A) :CuZn15 recuit. Structure monophasée  $\alpha$   
 (B) : CuZn40 recuit. Structure biphasée  $\alpha + \beta'$  ( $\alpha$  en clair,  $\beta'$  en foncé) [10].

**II.1. Les propriétés des laitons binaires**

**II.1.1 . Propriétés physiques**

La plupart des propriétés physiques 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 les suivantes [10] :

**Tableau I.1** : propriétés physiques des laitons binaires.

Laitons	Proprietes Physiques			
	Intervalle de fusion	Conductivité thermique	Conductivité électrique	Résistivité électrique
	°C	$\frac{Kcal. m}{m^2 h \cdot C}$	%IACS <sup>(*)</sup>	$\frac{\Omega cm^2}{cm}$
<b>CuZn5</b>	1050-1065	202	56	$3.2 \cdot 10^6$
<b>CuZn10</b>	1035-1045	162	44	$3.9 \cdot 10^6$
<b>CuZn15</b>	1010-1025	137	37	$4.7 \cdot 10^6$
<b>CuZn20</b>	985-1000	119	32	$5.4 \cdot 10^6$
<b>CuZn30</b>	920-955	104	28	$6.2 \cdot 10^6$
<b>CuZn33</b>	903-935	101	28	$6.2 \cdot 10^6$
<b>CuZn36</b>	903-920	101	28	$6.2 \cdot 10^6$
<b>CuZn40</b>	895-900	104	28	$6.2 \cdot 10^6$

(\*)% International Annealed Copper Standard-Standard international( de conductivité électrique) pour le cuivre recuit.Par convention,une résistivité de  $1.7241 \mu\Omega.cm^2/cm$  correspond a une conductivité électrique de 100% IACS.

**II.1.2. Caractéristiques mécaniques**

**II.1.2.1. Caractéristiques de traction et de dureté**

La plupart des caractéristiques mécaniques des laitons binaires sont croissantes avec la teneur en zinc, comme illustré dans le tableau I.2, puis atteignent leur maximum pour une teneur en zinc d'environ 30% [10].

**Tableau I.2** : caractéristiques de traction et de dureté [07].

Laitons	Traction				Dureté	
	Charge de repture		Allongement		Recuit <sup>(**)</sup>	Ecroi
	Recuit <sup>(**)</sup>	Ecroi	Recuit <sup>(**)</sup>	Ecroi		
	daN/mm <sup>2</sup>	daN/mm <sup>2</sup>	%A	%A	HB :Brinell HV :Vicker	HB :Brinell HV :Vickers
<b>CuZn5</b>	24 -26	25-47	40-45	25-4	50-75HV	70-150 HV
<b>CuZn10</b>	26 -29	37-55	40-45	25-4	55-80HV	70-170 HV
<b>CuZn15</b>	27 -32	30-63	42-48	26-4	60-85 HV	75-185 HV
<b>CuZn20</b>	29 -34	33-67	45-54	30-3	62-90 HV	80-190 HV
<b>CuZn30</b>	32 -37	33-75	52-65	42-3	65-95 HV	85-205 HV
<b>CuZn33</b>	32 -37	33-70	52-65	42-3	65-95 HV	85-200 HV
<b>CuZn36</b>	32 -37	33-70	52-60	42-3	65-95 HV	85-200 HV
<b>CuZn40</b>	34 -38	36-70	26-35		70-100 HV	105-205 HV

(\*\*) ou brut de fonderie pour les pièces moulées.

### II.1.2.2. Constante d'élasticité

Le module d'Young E (élasticité de traction) et le module de torsion G (élasticité de cisaillement) diminuent lorsque la teneur en zinc croit, comme cela apparaît dans le tableau suivant [10] :

**Tableau I.3** : constantes d'élasticité des laitons binaires.

Laitons	Constantes d'élasticité			
	Module d'Young		Module de torsion	
	Recuit	Ecroi	Recuit	Ecroi
CuZn5	128000	121000	47000	45000
CuZn10	125000	118000	46000	43000
CuZn15	122000	112000	45000	41000
CuZn20	119000	104000	44000	38000
CuZn30	115000	97000	42000	36000
CuZn33	112000	95000	41000	35000
CuZn36	109000	95000	40000	35000
CuZn40	102000	94000	37000	35000

Le coefficient de Poisson pour ces alliages est voisin de **0,35**.

## **II.2. Mise en œuvre**

### **II.2.1. Les traitements thermiques**

Les traitements thermiques les plus courants sont des recuits de recristallisation et de détente effectués sur produits écrouis. Le recuit de recristallisation permet la poursuite des opérations de façonnage. Le recuit de détente, effectué entre 250 et 325°C pendant ½ à 2 heures, est surtout utilisé pour éliminer les contraintes propres qui sensibilisent les laitons à type de corrosion appelé «crique saisonnière» se manifestant par des fissurations intergranulaires, qui en pratique ne concerne que les laitons contenant plus de 15% de zinc, travaillant dans un milieu agressif spécifique comme l'ammoniaque par exemple. Le chauffage des laitons entraîne une altération superficielle par suite de l'oxydation et de volatilisation du zinc.

Les recuits de recristallisation sont réalisés dans un intervalle de températures plus élevées dont l'étendue et les valeurs extrêmes dépendent de la composition de l'alliage, de la durée du recuit et du taux d'écrouissage. En pratique les recuits s'opèrent entre 300 et 700°C.

Le choix des températures de travail à chaud des laitons (filage, matriçage) se fait en fonction de la composition de l'alliage. Ces températures peuvent aller de 650 à 850°C. Ainsi, par exemple, les opérations de matriçage d'un laiton CuZn39Pb2 sont effectuées à des températures voisines de 700°C [10, 11].

### **II.2.2. L'usinage**

Le tableau I.4 fournit une comparaison, pour des conditions de coupe identiques, des vitesses d'usinage à taux constant d'usure d'outil au carbure, pour quelques métaux ou alliages industriels courants.

Les vitesses d'usinage peuvent aller en perçage jusqu'à **15000t/mn** avec une avance de **0,1mm/tour** [10].

**Tableau I.4** : aptitude à l'usinage des laitons.

<b>Alliage</b>	<b>Désignation</b>	<b>Vitesse de coupe (m/mn)</b>	<b>Indice(%) d'usinabilité</b>
<b>Laiton de décolletage</b>	CuZn40Pb3	610	100
<b>Laiton binaire</b>	CuZn28	310	51
<b>Bronze sans plomb</b>	CuSn8	225	37
<b>Acier non allié</b>	XC38	125	20
<b>Acier allié</b>	35CD4	117	19
<b>Fonte ferrique</b>	Fonte GS	105	17
<b>Acier trempé</b>	HRC55	27	4

### II.2.3. Les méthodes d'assemblage

Le brasage tendre à l'étain convient quelle que soit la nuance du laiton. Il en est de même pour le brasage fort ( $t > 600^{\circ}\text{C}$ ) à condition que le laiton soit exempt d'impuretés indésirables, notamment celles qui sont trop oxydables.

Tous les laitons binaires se prêtent assez bien aux opérations de soudage par les procédés classiques. Les soudages à l'arc et oxyacétylénique des laitons binaires doivent être conduits avec souplesse afin d'éviter l'évaporation du zinc. Les soudages par point ou par résistance des laitons binaires sont d'autant plus aisés à mettre en œuvre que la teneur en zinc est plus élevée puisque la résistivité des laitons croît avec cette teneur [10].

### II.3. Les traitements de surfaces des laitons [12]

Les traitements de surface appliqués aux laitons ont principalement pour objet soit d'éliminer les oxydes superficiels due aux chauffages en cours de travail et gênants pour la poursuite des opérations (décapage), soit de donner aux produits finis un aspect agréable (brillantage, polissage) ou une présentation particulière (coloration, patines), soit, enfin, de les protéger contre une éventuelle oxydation ultérieure en service (dépôts électrolytiques, vernis transparents).

#### II.3.1. Décapage

##### II.3.1.1. Procédé

Le décapage des laitons, appelé dérochage dans certaines industries lorsqu'il est suivi de brillantage, s'effectue généralement à l'acide sulfurique dilué - 10 à 15% d'acide sulfurique à 66° Bé ( $d= 1.83$ ) dans l'eau - à des températures ne dépasse pas 30 à 40°C. La durée de décapage est de quelques minutes pour des pièces ayant subi un usinage seul.



Figure I. 4: Les bains de décapage des laitons avec des doseurs de concentration d'acide sulfurique.

En revanche, pour des pièces qui auront subi une opération de matriçage, le décapage peut demander plusieurs heures et nécessiter une action mécanique complémentaire (grattage, brossage, eau sous pression). Après décapage, les pièces sont rincées soigneusement, à l'eau courante de préférence, puis séchées immédiatement par un procédé approprié (air chaud, sciure de bois, etc.).

### **II.3.1.2. Taches rouges des laitons décapés**

Le décapage révèle, sous forme de taches rougeâtres, les traces de lubrifiant décomposées au cours des traitements thermiques. Ces taches, qui se forment surtout avec les lubrifiants à base de savon et avec ceux qui renferment des composés sulfurés, peuvent être facilement évitées par un dégraissage soigné avant recuit. Mais le phénomène plus communément appelé « tache rouges » se produit uniquement pendant l'opération de décapage lorsque certaines conditions sont réunies. Ces taches rouges sont en fait constituées de dépôts locaux de cuivre résultant d'une réaction électrochimique dans laquelle les oxydes de cuivre jouent le rôle d'anode tandis que le laiton est cathodique, l'électrolyte étant le bain de décapage, solution d'acide sulfurique riche en ions cuivre.

Ces taches rouges n'ont aucune influence sur les caractéristiques mécaniques, mais elles nuisent à la présentation, notamment lorsque les pièces doivent subir un traitement de surface ultérieur (polissage, coloration chimique, patine, etc.). La tendance à la formation des taches rouges est d'autant plus marquée que le laiton est plus riche en zinc, que la température du bain de décapage sulfurique est plus élevée et que les pièces sont plus oxydées.

Ces taches peuvent généralement être évitées en opérant à des températures inférieures à 30-40°C ; en particulier, il est déconseillé de plonger dans le bain des pièces encore chaudes, immédiatement après matriçage par exemple. Il est également important de veiller à ce que les traitements thermiques ne soient pas exagérément oxydants ; dans certains cas, un décalaminage mécanique avant décapage peut être utile.

L'emploi d'un bain de décapage sulfo-chromique (10% d'acide sulfurique, avec 5% de bichromate de sodium ou de potassium) permet également d'éviter la formation de taches rouges et, éventuellement, de les éliminer. A noter que ce procédé est dangereux et qu'il doit être mis en œuvre avec les plus grandes précautions.

Cette formule n'est toutefois pas toujours efficace avec les laitons à moins de 63% de cuivre ; il est alors nécessaire d'avoir recours à l'acide nitrique dilué (40% d'acide nitrique à 40°Bé dans l'eau) ou au bain de brillantage suivant :

- acide nitrique à 40°Bé (d=1.37).....17% en vol.
- acide phosphorique à 85% (d=1.7)...17% en vol.
- acide acétique à 99% (d=1.05).....17% en vol

Enfin, signalons que les taches rouges peuvent également se produire dans le bain sulfurique lorsque le laiton est en contact avec du fer, vis-à-vis duquel il est cathodique. Les cuves ne doivent donc comporter aucune pièce en fer, il en est de même pour les pinces et crochets de manutention.

Par ailleurs, sur des pièces insuffisamment lavées après décapage, les résidus acides peuvent entraîner la formation de taches rouges par dézincification locale.

### **II.3.2. Brillantage, pollissage**

#### **II.3.2.1. Brillantage**

Le brillantage chimique des laitons (préalablement décapés, ou « dérochés », et lavés) comprend généralement une opération intermédiaire de pré-brillantage appelée blanchiment.

Les « bains de blanc » les plus couramment utilisés sont constitués d'eau régale additionnée de suie calcinée qui joue un rôle d'accélérateur et surtout d'égalisateur. L'acide chlorhydrique est parfois remplacé par du chlorure de sodium. Les formules suivantes sont utilisées :

- a) Acide nitrique à 36°Bé (d=1.33).....1litre  
Acide chlorhydrique à 22°Bé (1.17)....10cm<sup>3</sup>  
Suie calcinée.....20 g
- b) Acide nitrique à 36°Bé (d=1.33).....1 litre  
Chlorure de sodium.....20 g  
Suie calcinée.....20 g

## CHAPITRE (I) : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les bains à l'acide nitrique présentent l'inconvénient de dégager des vapeurs nitreuses désagréables et, lorsqu'on ne recherche pas un brillant très poussé, le bain suivant peut être employé :

- Acide sulfurique à 66° Bé (d=1.83).....80 g
- Bichromate de sodium.....60 g
- Eau.....1 litre

La durée d'immersion dans ces bains est de quelques secondes ; les pièces sont ensuite rapidement égouttées et lavées à l'eau courante avant d'être brillantées. Les bains de brillantage sont à base d'acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique (ou de chlorure de sodium) avec, éventuellement, des additions de suie ; leur composition peut varier dans certaines limites, en fonction du titre du laiton et de l'état de surface recherché. Les formules suivantes peuvent servir de base, et être adaptées aux cas d'espèce :

- a) Acide nitrique à 40°Bé (d=1.37).....1 litre
- Acide sulfurique à 66°Bé (d=1.83)..... 1litre
- Acide chlorhydrique à 22°Bé (d=1.19)..... 20 cm<sup>3</sup>
- Suie calcinée.....10 g
- b) Acide nitrique à 40 Bé..... .75part. en pds
- Acide sulfurique à 66°Bé..... 100 part. en pds
- Chlorure de sodium..... 1 part. en pds

**Tableau I.5** : Les rapports acide nitrique/ acide sulfurique trouvés dans la pratique.

En poids	2	1.5	1	0.75	0.5
En volume	2.6	1.95	1.3	0.97	0.65

Pour les valeurs élevées de ce rapport ( $\geq 1$  en poids), la couleur des laitons brillantés tend vers le jaune, tandis qu'elle tend vers le rouge pour les valeurs plus faible.

Lorsque le brillantage devient défectueux, il est nécessaire de corriger la composition du bain en se basant sur les indications suivantes :

- a) Manque de chlorure : le brillant est faible et les pièces prennent un aspect jaune pâle (le zinc n'a pas été suffisamment attaqué) ;
- b) Excès de chlorure : les pièces sortent du bain, avec des marbrures brunes localisées ; après rinçage elles présentent des zones mates et des zones brillantes (le zinc a été attaqué trop fortement) ;
- c) Excès d'acide nitrique : les pièces conservent une couleur brune après rinçage ; à la loupe elles montrent des piqûres qui atténuent leur brillant ;
- d) Manque d'acide sulfurique : les pièces restent mates et présentent parfois des taches après rinçage
- e) Excès d'acide sulfurique : mêmes caractères que pour le manque d'acide nitrique ; diluer le bain ou ajouter de l'acide nitrique.

Tous ces bains sont employés à température ambiante (20°C) et agissent rapidement : une à quelques secondes. Les pièces sont ensuite très soigneusement rincées à l'eau courante. Pour terminer, on recommande de neutraliser les traces d'acide par immersion rapide dans une eau cyanurée ou sodée entre deux des derniers rinçages. Le séchage est effectué soit à l'air sous pression, soit à la sciure de bois.

On peut obtenir différents aspects en employant les bains suivants, après le blanchiment :

***Aspect mat***

- Acide nitrique à 40°Bé (d=1.37).....3 kg
- Acide sulfurique à 66°Bé (d=1.83).....2 kg
- Chlorure de sodium.....15 g
- Sulfate de zinc.....10 à 15 g

L'aspect est d'autant plus mat que la teneur en sulfate de zinc est plus élevée.

***Aspect mat velouté***

- Acide nitrique.....1kg
- Acide sulfurique.....1 kg
- Chlorure d'ammonium en morceau .....50 g
- Fleur de soufre..... 50 g
- Suie calcinée.....50 g

Ce bain s'emploie au bain-marie à 50°C environ. L'effet de mat est plus brillant si on ajoute un peu d'acide sulfurique fumant, et plus terne si on augmente la teneur en acide nitrique.

### II.3.2.2. Polissage chimique

On utilise principalement des mélanges d'acide nitrique, acétique et phosphorique concentrés. Les compositions suivantes sont les plus actives :

**Tableau I.6 :** Les compositions des mélanges les plus actives.

Compositions	Pourcentage en volume			
Acide nitrique fumant à 43°Bé (d= 1.42)	10	50	50	10
Acide acétique cristallisable à 7°Bé (d= 1.04)	10	10	40	80
Acide ortho-phosphorique à 60°Bé (d= 1.71)	80	40	10	10

La durée d'immersion varie de 15 secondes à 10 minutes, selon la pièce et le titre du laiton. On opère à température ambiante dans des bacs en acier inoxydable.

### II.3.2.3. Polissage électrolytique

Le polissage électrolytique offre, par rapport au polissage purement chimique l'avantage d'une plus grande souplesse d'application par suite de possibilité d'agir sur deux paramètres supplémentaires : tension et intensité du courant d'électrolyse. Les deux bains suivants sont utilisés pour le polissage électrolytique industriel des laitons :

a) Bain n°1 :

- Acide orthophosphorique à 60°Bé (d= 1.71).....950cm<sup>3</sup>
- Acide sulfurique à 66°Bé (d= 1.83).....50 cm<sup>3</sup>

Cathode : plaque ou tube de cuivre, de préférence revêtu d'un alliage étain-plomb, ou de plomb.

Tension : 5 à 10 V.

Densité du courant : 22 à 65 A/dcm<sup>2</sup>.

Durée : 10 à 15 minutes.

Température : 60 à 65°C.

b) Bain n°2 :

- Acide ortho-phosphorique à 60°Bé (d=1.71).....100 à 300 cm<sup>3</sup>
- Eau.....700 à 900 cm<sup>3</sup>
- Acide sulfurique (d=1.83).....80 à 85 g/l
- Chromate de sodium .....420 g/l
- Oxyde chromique.....180 g/l
- Acide fluorhydrique.....3 à 6 g/l
- Acide propénoïque.....80 à 150 g/l

Cathode : cuivre.

Tension : 14 V

Densité du courant : 15 à 38 A/ dcm<sup>2</sup>.

Durée : 5 à 10 minutes.

Température : 15 à 50 °C (température optimale environ 25°C).

### **II.3.3. Coloration**

Le principe consiste à former sur les pièces, au moyen de réactions chimiques auxquelles participe le métal de base, des oxydes ou des sels insolubles qui présentent la teinte désirée. Il existe de multiples formules et procédés, dont certains sont brevetés, pour colorer chimiquement les laitons. Ils sont, en général, assez sensibles à de faibles variations des conditions opératoires ; l'expérience et l'habileté de l'opérateur jouent un rôle important, notamment lorsqu'il s'agit de traiter de grandes surfaces.

Les pièces doivent être soigneusement nettoyées et dégraissées avant traitement de coloration. Pour les formules indiquées ci-dessous on recommande le cycle suivant : dégraissage alcalin, rinçage à l'eau chaude, immersion dans une solution diluée de cyanure de sodium, d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique pour éliminer le léger ternissement, rinçage à l'eau froid. Les films colorés, faciles à enlever lorsqu'ils sont humides, deviennent très adhérents à sec ; néanmoins, il est nécessaire de les protéger avec une cire ou vernis transparent.

### **II.3.3.1. Coloration noire**

Les pièces, brillantées, sont immergées dans une première solution chaud de soude caustique à 60g/l pendant quelques minutes ; elles sont ensuite traitées pendant dix minutes dans une deuxième solution, bouillante, à 60g/l de persulfate de potassium, puis rincées soigneusement à l'eau froide et à l'eau chaude et séchées à l'air comprimé. Le film noire velouté est ensuite lustré avec un drap doux.

### **II.3.3.1. Coloration bronze statuaire**

Les pièces, brillantées, sont immergées pendant dix secondes environ dans la solution suivante, à 80-90°C :

- Carbonate de cuivre.....160 g
- Ammoniaque (d= 0.90).....340 cm<sup>3</sup>
- Eau .....1 litre

Rincer à l'eau froide. Une teinte brune est obtenue par immersion pendant quelques secondes dans une solution diluée d'acide sulfurique (15 cm<sup>3</sup>/l). Rincer soigneusement à l'eau froide, sécher à l'air comprimé, uniformiser la teinte en frottant avec un chiffon doux ou de la sciure de bois propre.

### **II.3.3.2. Coloration gris acier**

Les pièces, brillantées, sont immergées pendant 5 à 10 secondes à la température ambiante dans le bain suivant :

- Tri-oxyde d'arsenic (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....30 g
- Acide chlorhydrique (d = 1.20).....65 cm<sup>3</sup>
- Acide sulfurique (d = 1.84).....15 cm<sup>3</sup>
- Eau .....1 litre

Rincer à l'eau froide et à l'eau chaude et sécher à l'air comprimé.

### **II.3.3.3. Coloration vert clair**

Les pièces, brillantées, sont immergées pendant 5 à 10 minutes dans la solution suivante :

- Bichromate de sodium.....150 g
- Acide ortho-phosphorique (d = 1.71)..... 10 cm<sup>3</sup>
- Agent mouillant.....1 g
- Eau .....1 litre

Rincer à l'eau chaude et froide et sécher à l'air comprimé.

### **II.3.3.4. Coloration bleu-noir**

Pour obtenir un aspect brillant, les pièces sont préalablement polies mécaniquement ; pour un aspect mat, elles sont brillantées. Après le cycle de dégraissage indiqué plus haut, elles sont immergées pendant 10 secondes environ dans la solution suivante, 80 – 90°C :

- Carbonate de cuivre.....160 g
- Ammoniaque..... .340 g
- Eau .....1 litre

Rincer à l'eau froide et faire un lavage alcalin, rincer de nouveau à l'eau froide puis à l'alcool. Sécher à la sciure propre.

### **II.3.3.5. Coloration or**

Les pièces, polies, sont plongées à température ambiante pendant une minute dans le bain suivant, en agitant toutes les quinze secondes :

- Bichromate de sodium.....150 g
- Acide chlorhydrique (d = 1.20).....6 cm<sup>3</sup>
- Acide nitrique (d = 1.42).....20 cm<sup>3</sup>
- Agent mouillant.....1 g
- Eau.....1 litre

Rincer à l'eau froide et à l'eau chaude et sécher à l'air comprimé.

### **II.3.3.6. Coloration brune**

On utilise, dans les mêmes conditions, la solution ci-dessus, mais sans acide sulfurique.

### **II.3.4. Revêtements protecteurs**

#### **II.3.4.1. Dépôts électrolytiques**

Les techniques de revêtement électrolytique de pièces en laiton ne diffèrent pas sensiblement de celles utilisées pour les autres métaux et alliages courants. On pourra donc se reporter aux ouvrages spécialisés pour les compositions de bain et les conditions opératoires, par exemple au traité de galvanoplastie de Salauze.

La principale précaution à prendre est d'éviter des laitons sous contraintes (internes ou externes) dans des bains renformant des sels d'ammonium, afin de prévenir les risques de fissuration intercrystalline (crique saisonnière).

#### **II.3.4.2. Etamage à chaud**

On opère au trempé dans un bain d'étain fondu, à une température aussi basse que possible (250 – 260°C) et pendant un temps aussi court que le permet la nature des objets à traiter. Toujours pour prévenir le phénomène de fissuration intergranulaire, on évitera d'étamer des pièces en laiton sous contraintes.

Par suite de la dissolution de zinc dans le bain d'étain, il se forme des écumes abondantes et une croûte blanchâtre qui nuisent à la qualité du dépôt. On recommande de recouvrir d'huile de palme ou de suif le bain d'étain et d'étamer les pièces, préalablement fluxées (solution de chlorure de zinc ou flux non corrosif), à travers la nappe d'huile.

#### **II.3.4.3. Vernis transparents**

Les vernis sont destinés à conserver aux alliages cuivreux leur couleur particulière et l'aspect décoratif obtenu par polissage, brillantage, satinage, etc. Des recherches, dirigées par l'International Copper Research Association, ont conduit à la mise au point d'une protection durable des objets sans modification de leur aspect initial.

Ces vernis, à base de résine acrylique diluée au toluène, renferme du benzotriazol pour prévenir la corrosion sous le film, ainsi qu'un agent nivelant qui améliore le pouvoir couvrant et donne une surface parfaitement lisse.

L'application de ce vernis peut se faire à la brosse, par trempage ou par tamponnage, ainsi qu'au pistolet (dans ce dernier cas il doit être parfaitement propres, sans traces d'oxydes, de graisses ou d'anciens revêtements. Les caractéristiques du film protecteur sont les suivantes :

- Transparence parfaite ;
- Bonne résistance au vieillissement ;
- Souplesse suffisante pour supporter les dilatations et contractions du métal ;
- Résistance élevée aux chocs, à l'abrasion, à la plupart des agents chimiques, à l'humidité et aux rayons ultraviolets.

Les essais ont montré que ce vernis pouvait assurer une protection efficace pendant très longtemps lorsqu'il était utilisé à l'intérieur des habitations. En revanche, son efficacité et sa longévité sont réduites quand il s'agit d'une utilisation à l'extérieur, lorsqu'il se trouve soumis aux effets des intempéries et de la dilatation due aux changements rapides de température.

### **III. La tenue à la corrosion du cuivre et ses alliages**

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire les protons de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées, la réaction cathodique étant alors la réduction en ions  $\text{OH}^-$  de l'oxygène dissous. Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère pendant de longues périodes de temps, le cuivre va former une coloration à la surface connue comme patine.

En réalité, la coloration est un produit de corrosion qui agit comme un film protecteur contre la corrosion. Lors de la première forme, la patine présente une couleur sombre qui se transforme progressivement en vert. Le temps nécessaire pour former la patine dépend de l'atmosphère, car la coloration est donnée par des composés d'hydroxyde de cuivre.

Dans une atmosphère marine, le composé est un mélange de cuivre / hydroxyde / chlorure; dans les atmosphères industrielles, elle est en cuivre / hydroxyde / sulfate. Ces composés se forment dans environ sept ans. Lorsqu'ils sont exposés dans une atmosphère rurale propre, la formation de patine peut prendre des dizaines ou des centaines d'années [13].

En pratique, le bon comportement du cuivre et de ses alliages dépend, pour une part très importante, de la formation et de la bonne tenue de ce film continu et protecteur de produits insolubles de corrosion [04].

#### **III.1. Notion sur la corrosion**

La corrosion est un problème industriel important : le coût de la corrosion, qui recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2% du produit brut mondial) [14].

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant [15]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature [16].

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. Il existe de rares cas de métaux présents à l'état natif naturellement

- l'or et plus généralement tous les métaux nobles : platine, or, iridium, osmium, ruthénium, rhodium, palladium et argent ; ceci est dû à leur potentiel standard d'oxydoréduction positif ;
- cuivre, argent, fer de provenance météoritique.

Mais dans l'écrasante majorité des cas, le métal est présent sur Terre sous forme d'oxyde, dans les minerais : bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer, chalcopirite pour le cuivre, rutile pour le titane, ... Depuis la préhistoire, le travail de métallurgie a consisté à réduire ces oxydes dans des bas-fourneaux puis des hauts-fourneaux pour fabriquer le métal. La corrosion n'est qu'un retour à l'état d'oxyde naturel [17].

Classiquement, on distingue quatre types de corrosion (chimique, électrochimique, mécanique (érosion) et biologique), dont l'importance est très inégale suivant la nature des matériaux [18].

### **III.1.1. La corrosion électrochimique**

#### **III.1.1.1. Définition**

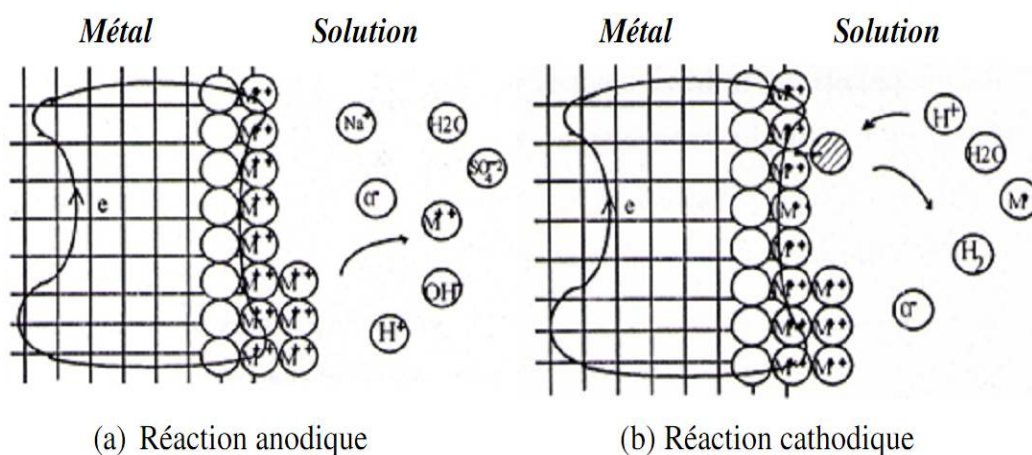
La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telle que la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages. Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de corrosion aqueuse ou humide. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux [19].

**III.1.1.2. Phénomènes**

La corrosion électrochimique qui met en jeu des corps dissous dans l'eau peut s'expliquer simplement en considérant la réaction qui permet le passage du métal en solution :



Cette réaction est dite « anodique » et la zone où elle se produit est appelée « anode ». La mise en solution du métal (et donc son attaque par la corrosion) se développe si les  $n$  électrons, qui sont libérés, dans la masse métallique, peuvent migrer, à travers un conducteur métallique, vers une zone (dite « cathode ») où ils seront absorbés en continu par une autre réaction.

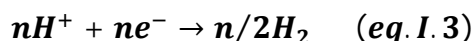


**Figure I.5 :** Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution [20].

Or l'eau  $H_2O$  présente ici se décompose systématiquement en deux types d'ions, un ion positif  $H^+$  et un ion négatif  $OH^-$  :



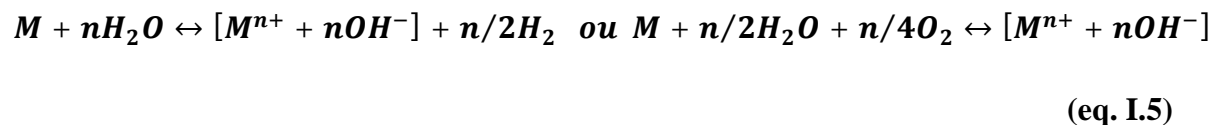
Une réaction peut alors faire intervenir les  $n$  électrons et les ions  $H^+$  :



Cette réaction est dite de type « cathodique ». On peut aussi voir intervenir l'oxygène dissous dans l'eau qui donne :

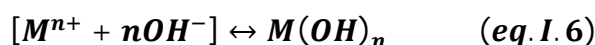


En consommant les électrons libérés par le métal. Le bilan de ces réactions s'écrit donc :



Le métal passe ainsi de l'état métallique à l'état d'ion  $M^{n+}$ . Le devenir de cet ion dépend alors des ions négatifs présents dans l'électrolyte aqueux.

Dans le cas présent l'ensemble  $[M^{n+} + n OH^-]$  reconstitue un hydroxyde du métal :



Qui est généralement insoluble et qui, donc, précipite.

En présence d'un autre composé dissout dans l'eau, la réaction ci-dessus pourra être complétée par une réaction entre l'hydroxyde et ce composé ; Par exemple si ce composé est un acide comme **HCl** on aura :

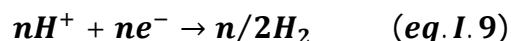


Et donc formation du chlorure du métal, lequel, s'il est soluble dans l'eau restera en solution sous forme ionisée, et, s'il est insoluble, précipitera.

Tous les métaux ne se dissolvent pas avec la même facilité ; il est donc important, pour apprécier l'aptitude d'un métal à résister à la corrosion électrochimique, de connaître dans quelles conditions il va passer en solution [21]. Pour ce faire, en complément de la réaction de dissolution :



On fait intervenir, conventionnellement, la réaction :



Et ceci en opposant, dans un même électrolyte, une électrode constituée par le métal étudié à une électrode qui est le siège de cette dernière réaction (électrode dite « à hydrogène »).

En l'absence de circulation d'un courant (condition remplie par le choix de l'appareil de mesure), la différence de potentiel entre les deux électrodes est caractéristique du comportement du métal ; dans les conditions expérimentales fixées, plus le potentiel est positif, plus le métal est susceptible de résister à la corrosion électrochimique, par contre plus le potentiel est négatif, plus le métal est susceptible de se corroder. L'échelle de ces potentiels conventionnels (dits « standard ») est rappelée dans le tableau suivant :

**Tableau I.7:** Echelle des potentiels standards de quelques métaux [21].

métal	Potentiel standard par rapport à l'électrode normalisée (en V)	métal	Potentiel standard par rapport à l'électrode normalisée (en V)
Or	+ 1,5	Nickel	- 0,25
Platine	+ 1,2	Fer	- 0,44
Argent	+ 0,8	Zinc	- 0,76
mercure	+ 0,79	Titane	- 1,63
Cuivre	+ 0,34	Aluminium	- 1,66
Étain	- 0,14	Magnésium	- 2,37

L'examen de ce tableau, montre pourquoi le platine et l'or sont pratiquement insensibles à la corrosion humide (leurs potentiels standards sont positifs) état qui leur a valu l'appellation de « métaux nobles », mais explique aussi pourquoi le cuivre, l'étain et le nickel ont été et sont souvent utilisés pour limiter les conséquences de la corrosion atmosphérique (leurs potentiels standards sont voisins du zéro).

Par contre on peut remarquer que les métaux les plus usuels ne sont pas les mieux placés dans cette échelle (leurs potentiels standards sont nettement négatifs). Mais ces situations engendrées par les niveaux des potentiels peuvent être fondamentalement modifiées, dans un sens très favorable, par la formation, à partir des composés chimiques (hydroxydes, oxydes...) générés par la corrosion à son début, d'un très mince film protecteur que l'on appelle « couche passive » jouant le rôle d'une barrière, ralentit très sensiblement le passage du métal en solution [21].

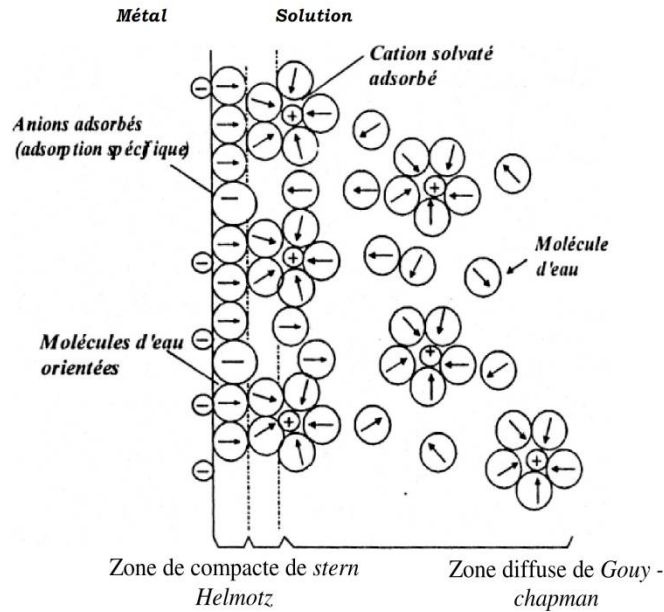
### III.1.1.3. La double couche

Lorsqu'un métal est placé en contact d'un électrolyte, une interface électrique est immédiatement développée. La zone de l'interface métal/solution où existent les espèces chargées est appelée double couche électrique. A un potentiel donné l'interface électrode/solution est caractérisée par une capacité de double couche,  $C_{dc}$  [22]. La double couche est constituée de trois zones (Figure I.6) :

- La zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelque dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces dites spécifiquement adsorbées, principalement des anions plutôt de petit diamètre comme les chlorures;
- La zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvatés (c'est-à-dire entourés de molécules d'eau) ;
- La zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire puissent arriver jusqu'à la surface du métal. Plusieurs phénomènes tendent à freiner les mouvements des ions dans la solution, par exemple une résistance à la diffusion de l'oxygène, ou à ralentir l'oxydation sur l'anode (ou la réduction sur la cathode) parce que leur surface a évolué pour de multiples raisons, par exemple le dépôt des produits de corrosion ou d'un inhibiteur.

Ce phénomène de ralentissement des réactions électrochimiques, appelé la polarisation, signifie qu'il n'y a plus de réversibilité (au sens thermodynamique du terme) et que la corrosion tend à se ralentir. La polarisation est anodique quand elle freine les phénomènes sur l'anode, donc l'oxydation, et cathodique si elle freine les réactions cathodiques [23].



**Figure I.6 :** Double couche. Interface métal-solution [24].

**III.1.1.4. Les facteurs de la corrosion**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.8)

**Tableau I.8 :** Les principaux facteurs de corrosion.

<b>Facteurs du milieu corrosif</b>	<b>Facteurs métallurgiques</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendant du temps</b>
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermiques - Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres .La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion) [25].

### ▪ *Effet de la température*

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [26].

### ▪ *Effet de l'acidité*

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [27].

Dans les solutions diluées, les métaux peuvent se corroder plus facilement, et cet effet peut se traduire pour certains métaux, par des décalages de valeurs de potentiel de l'ordre de 0.1 V ou plus. Donc la corrosion se produit moins facilement dans les solutions concentrées à cause de *répulsion coulombienne* [28]. De plus, dans les métaux passivés, la couche protectrice peut être affectée par la présence des espèces chimiques telles que les Halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ...) [29].

### ▪ *Régime hydrodynamique*

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [30].

### ▪ *La salinité*

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [26].

### III.2. Les formes de corrosion de cuivre et ses alliages

Il est habituel de répertorier plusieurs modes de corrosion électrochimique :

- La corrosion généralisée ;
- La corrosion par piqûres ;
- La corrosion caverneuse ;
- La corrosion inter-granulaire ;
- La corrosion-érosion ;
- La corrosion sous dépôt ou corrosion par aération différentielle ;
- la corrosion sélective ;
- La corrosion galvanique ;
- La corrosion sous tension.

On peut noter que ces appellations font référence soit à l'aspect de la corrosion (généralisée, par piqûres ...), soit à son mécanisme (galvanique), soit aux conditions dans lesquelles elle se développe (sous tension).

En fait, et au moins dans un premier stade, on peut simplifier la description en revenant aux phénomènes élémentaires tout en distinguant deux types de situations fondamentalement différents :

- Le premier qui correspond à toutes les situations dans lesquelles le métal se recouvre spontanément d'une couche protectrice (couche passive) ; la corrosion dépendra alors, au premier chef, des altérations possibles de cette couche ;
- Le second qui correspond à toutes les situations dans lesquelles le métal ne se recouvre pas d'une couche protectrice stable [21].

#### III.2.1. Modes de corrosion en absence d'une couche passive

En l'absence d'une couche passive on va d'abord constater le développement de la *corrosion généralisée* qui provoque une dissolution uniforme de la surface. Ce processus strictement électrochimique fait intervenir toutes les hétérogénéités du métal (inclusions et précipités) qui n'ont pas le même potentiel que le métal qui les contient ; elles constituent donc avec celui-ci des micropiles (le conducteur électrique qui relie les électrodes de chaque pile est le métal sous-jacent ; il crée donc un véritable court-circuit). Dans ces conditions les zones anodiques sont attaquées (et donc corrodées) [30].



**Figure I.7** : un tas des morceaux des instruments corrodés fabriqués en laiton [31].

**Le tableau I.9** regroupe les taux de corrosion généralisée de certains alliages de cuivre et obtenus à la température ambiante dans l'eau de mer naturelle.

<b>Matériau</b>	<b>Taux de corrosion</b>
Cuivre	10-70
<b>Laiton</b>	<b>08-30</b>
Bronze	20-40
Cupro-aluminium	20-30
Cu-Ni 90/10(1.5 Fe)	02-10
Cu-Ni 70/30 (0.5 Fe)	02-10

Deux facteurs peuvent modifier de façon considérable ces taux de corrosion : la présence des sulfures et la vitesse d'écoulement de l'eau de mer [32].

En l'absence d'une couche passive on peut assister à un processus de corrosion d'un métal lorsqu' en présence du milieu corrosif, on le met en contact (électrique) d'un autre métal dont le potentiel standard est plus positif ou moins négatif. On crée ainsi une pile qui peut fonctionner puisqu'il y a contact électrique entre les deux métaux ; le métal qui est attaqué subit une **corrosion galvanique** [21].

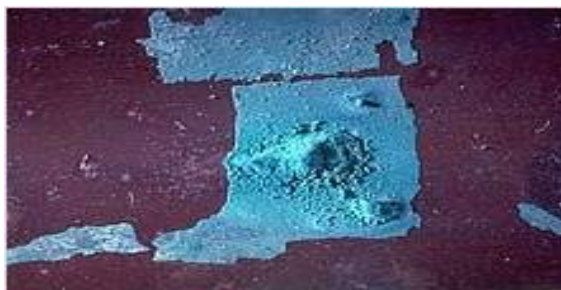
Il faut noter que les cupro-nickels sont moins nobles que le zinc, le fer et les aciers inoxydables actifs. Il convient donc, d'éviter tout couplage des cupro-nickels avec ces derniers. En revanche, la part des alliages de cuivre peut être couplée entre eux sans problème [32].



**Figure I.8:** Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre [33].

### III.2.2. Modes de corrosion en présence d'une couche passive

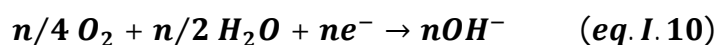
En présence d'une couche passive, le développement d'un phénomène de corrosion va dépendre de la présence ou de l'apparition de défauts dans celle-ci. C'est ainsi que toutes les hétérogénéités de surface (inclusion, précipité, gradient de composition, anomalie de géométrie) qui perturbent la formation de la couche passive vont permettre l'apparition de micro-zones non protégées qui sont anodiques et où la dissolution du métal peut se faire. Ainsi se développe la *corrosion par piqûres* très localisée qui conduit à la formation de petits trous dits « piqûres » [21].



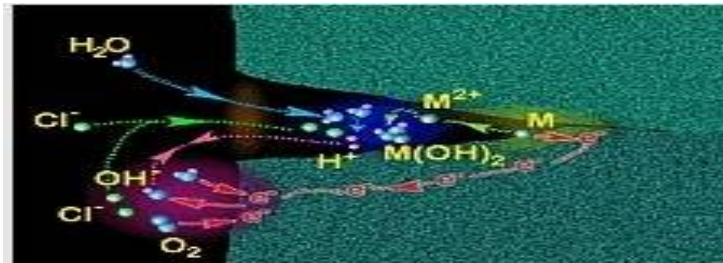
**Figure I.9 :** Corrosion par piqûres du cuivre dans l'eau froide [33].

Dans une telle piqûre mais aussi dans tout site (recouvrement non étanche par exemple) dont la géométrie provoque une retenue du liquide corrosif, la réaction de dissolution se développe mais le confinement gêne les échanges d'ions dans le liquide et engendre des différences locales de composition de l'électrolyte.

C'est ainsi que dans un électrolyte au contact de l'air (et donc notamment de l'oxygène de l'air) la réaction cathodique :



Va tout d'abord conduire à un appauvrissement en oxygène dans l'électrolyte voisin de la zone anodique puis à une poursuite de la corrosion dans cette même zone (la cavité) par suite de l'apparition et du « fonctionnement » de zones cathodique efficaces au voisinage des sites où sont simultanément en contact le métal, l'électrolyte et l'oxygène de l'air, ainsi se développe la *corrosion caverneuse* [21]. Le cuivre est très sensible à la corrosion caverneuse. Ce type de corrosion se développe souvent sous des dépôts à la surface de tubes d'échangeur en milieu aqueux. Le film d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  superficiel responsable de la bonne tenue du cuivre dans l'eau est détruit sous le dépôt et ne le protège plus [33]. La figure I.6 illustre, de façon schématique, le double aspect de l'attaque par cavitation, soit la corrosion et la détérioration mécanique.



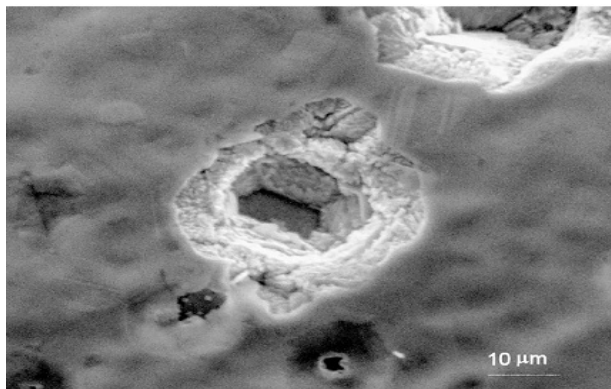
**Figure I.10** : le double aspect de l'attaque par cavitation [33].

Une forme particulière d'hétérogénéité de la couche passive peut être créée par une ségrégation au sein d'un alliage dont un des éléments constitutifs est responsable de la stabilité de la couche passive. Si cet élément participe à la formation de précipités dans les joints de grains, l'alliage au voisinage de ceux-ci, se trouve appauvri en ce même élément et, par voie de conséquence, dans ces zones, la stabilité de la couche passive est fortement affectée. Il en découle un processus de corrosion qui attaque ces zones et chemine, donc, le long des joints ; c'est la *corrosion inter-granulaire* [21].

La couche passive peut être affectée par une déformation subie par le métal ; sous tension cette couche peut se fissurer et faire donc apparaître des zones anodiques. Selon la composition du métal et celle du milieu agressif la re-passivation du métal peut être insuffisante ; la réaction anodique de dissolution du métal se développe alors localement. Si, en présence de la cathodique :



Qui libère de l'hydrogène atomique, on assiste à une fragilisation du métal et on constate le développement de fissure à partir des piqûres initiales ; on parle alors de *corrosion sous tension* [21].



**Figure I.11:** La morphologie de l'attaque observée sur le laiton  $\alpha$  Cu-30Zn après traçage de courbe de polarisation dans une solution de  $\text{NaNO}_2$  1M (pH=12) [34].

Les laitons contenant plus de 20% de Zinc sont des alliages qui sont sensibles à la corrosion sous tension en présence de certains agents agressifs, et en particulier en présence d'ammonium humide [32].

La dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé [21]. Cette forme de corrosion est observée dans l'alliage dans lequel un élément est nettement moins noble que l'autre. Le mécanisme de corrosion implique que l'élément le moins noble est retiré de la matière :

- Dans la dézincification du laiton, le zinc est éliminé de l'alliage et le cuivre demeure. [35]. Dans ce cas, le laiton se colore en rouge. Il devient poreux (spongieux) et très fragile, sans que les dimensions de la pièce soient modifiées [21].
- La désaluminisation des cupro-aluminiums est un phénomène analogue affectant essentiellement les alliages à plusieurs phases (Al > 8 % en masse en pratique). Ce phénomène peut être efficacement combattu dans ces alliages par l'introduction de nickel et en évitant de plus tout refroidissement trempant après coulée (pièces de fonderie) ou après traitements thermiques (produits corroyés) ou encore après soudure.
- Ces phénomènes d'attaques ont également été signalés beaucoup plus rarement dans les bronzes à l'étain et les cupro-nickels (dénickelisation) mais il s'agit toujours de conditions de service très sévères [04]. Ce mode de corrosion se traduit par la *corrosion sélective*.



**Figure I.12** : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton [33].

Si la vitesse du liquide qui circule à l'intérieur d'un tube est trop élevée, soit d'une manière générale, soit localement par suite de turbulences, le film de produits de corrosion, film dont le rôle protecteur est essentiel, peut être arraché partiellement au fur et à mesure de sa formation. Tel est aussi le cas si l'eau contient des particules abrasives en suspension (sable, etc.) ou même des bulles d'air.

Les parties de métal mises à nu sont alors anodiques par rapport aux parties recouvertes de leurs sels. Une corrosion de type électrochimique peut donc démarrer et se poursuivre, puisque la vitesse excessive du liquide ne permet pas à la couche protectrice de se réparer [04]. Dans ces conditions le métal est soumis à *une corrosion-érosion*.



**Figure I.13** : corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [33].

Lorsque le fluide chargé en matières étrangères (algues, vase, coquillages, etc.) circule à vitesse trop faible. La corrosion se produit sous les dépôts par aération différentielle, les matières organiques décomposées pouvant faciliter la corrosion.

Il y a cependant lieu de noter que l'encrassement par les organismes marins des surfaces en cuivre ou alliages à haute teneur en cuivre (cupro-nickels à 10 %, cupro-aluminiums, etc.) est limité, en raison des propriétés anti-fouling des sels de cuivre [04].

Ce mode de corrosion est traduit par *la corrosion par aération différentielle*.

### **III.3. La protection électrochimique**

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec le quel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

En plus des protections dites "mécaniques", c'est à dire formant un obstacle entre le milieu et les métaux (revêtements métalliques ou organiques tels les peintures), de nouveaux modes de protection ont été développés, en partant d'un autre principe de réflexion sur le problème de la corrosion : en effet, pourquoi chercher à protéger Le cuivre (ou tout autre métal), si on peut rendre la réaction coupable de la destruction du métal impossible ? Pour cela, on va déplacer artificiellement le potentiel de corrosion naturel, soit en faisant réagir le métal comme une cathode (protection cathodique), soit comme une anode (protection anodique) [36-38].

#### **III.3.1. Protection cathodique**

Protéger un matériau de telle sorte que la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible revient à se placer dans des conditions de polarisation où le potentiel sera inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique, ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}] \quad (\text{eq. I. 12})$$

Les conditions de la protection cathodique sont donc:

$$V_c < E_m \quad \text{ou} \quad I_c < I_{\text{critique}} \quad (\text{eq. I. 13})$$

Il apparaît ainsi deux méthodes différentes :

- ♦ S'il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [24, 25, 39]. C'est *la méthode par anode sacrificielle*.

- ♦ Si on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...).

Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions **OH<sup>-</sup>**, ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux.

Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions  $H^+$  (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. Au contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner. C'est *la méthode par courant imposé* [36-38].

### **III.3.2. Protection anodique**

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité, s'appelle la protection anodique [36-38].

### **III.3. 3. Inhibition**

La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile leur systématisation. La classification des inhibiteurs par leur mode d'action et leur mécanisme de réduction de la vitesse des réactions électrochimiques s'avère plus adaptée et pertinente. Lorenz et Mansfeld [40] proposent une classification en deux types d'inhibition : inhibition d'interface et inhibition d'interphase.

- ♦ *L'inhibition d'interface* résulte de la formation d'un film bidimensionnel à la surface du substrat. Son efficacité est liée à la nature des interactions entre le métal et l'inhibiteur et elle est caractérisée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{i - i_{inh}}{i} \quad (eq. I. 14)$$

$i$  et  $i_{inh}$  représentent la densité de courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur

Ce mode d'inhibition est particulièrement observé dans des milieux acides où la dissolution du métal est très active avec la libération de produits de corrosion en solution [09].

- ♦ *L'inhibition d'interphase* résulte de la formation d'un film tridimensionnel à la surface du métal. Dans ce cas, le taux d'inhibition dépend fortement des propriétés mécaniques, structurales et chimiques du film.

Ce mode d'inhibition est principalement observé dans des milieux neutres ou faiblement alcalins, où la dissolution du métal favorise la formation d'un film protecteur plus ou moins poreux.

L'efficacité inhibitrice peut être corrélée à la vitesse de corrosion, principalement due au transport, contrôlée par la réaction cathodique ayant lieu dans les pores de ce film 3-D. Elle est estimée par l'équation :

$$\varepsilon = \frac{i - (t) - i_{inh}(t)}{i - (t)} \quad (eq. I. 15)$$

$i - (t)$  et  $i_{inh}(t)$  représentent respectivement, les densités de courant cathodique mesurées à potentiel constant et aux conditions hydrodynamiques bien définies, en absence et en présence d'inhibiteur [09].

Parmi les substances organiques connues, et possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion du cuivre et de ses alliages, on trouve, en particulier le benzotriazole (BTA), les benzimidazoles (BIM) et les dérivés du 1, 2,4-triazole. Ils fournissent une protection efficace, même à des doses très faibles (1 à 10 ppm). Ils sont souvent utilisés en association avec les autres inhibiteurs [09].

### III.3.4. Revêtements métalliques

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements :

- *Revêtements anodiques* : Dans ce cas le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.
- *Revêtements cathodiques* : Le métal protecteur plus noble que le métal à protéger. La qualité essentielle que devra posséder un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts tels que porosité, fissure,...Le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose [36, 37].

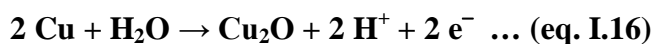
### **III.4. Corrosion de l'alliage cuivre-zinc en milieu humide**

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de corrosion uniforme). Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH [41].

#### **III.4.1. Le diagramme E-pH du cuivre**

D'après la figure II.14, le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  étant plus positif que celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans un large domaine de pH. Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est plus positif que celui du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ . La présence d'oxygène dissous augmente donc suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise ainsi la corrosion.

Lorsque les conditions d'oxydation du cuivre ne sont pas trop agressives, c'est-à-dire pour un  $\text{pH} > 5,5$  et un potentiel relativement faible, l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nommé cuprite, se forme à la surface du cuivre selon la réaction suivante :



Cette étape entraîne une diminution du pH à l'interface métal/électrolyte. La cuprite est un semi-conducteur de type p. Les porteurs de charges positives, les trous électroniques,  $V_{\text{Cu}^+}$ , migrent de l'interface oxyde/électrolyte vers le métal. Leur mobilité à température ambiante est beaucoup plus grande que celle des lacunes cationiques. Ainsi, il se produit une séparation de charges qui s'oppose à la migration des trous électroniques, ce qui ralentit la croissance de la cuprite dès que celle-ci atteint une certaine épaisseur [42].

A partir d'une certaine épaisseur de couche, la cathode, où se déroule la réduction de l'électrolyte ( $2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \dots \text{(eq. I.17)}$ ) de la réaction électrochimique est située au niveau de la surface externe de l'oxyde en contact avec l'environnement corrosif, et l'oxydation du cuivre ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^- \dots \text{(eq. I.18)}$ ) a lieu, quant-à-elle, à l'interface métal/oxyde [43].

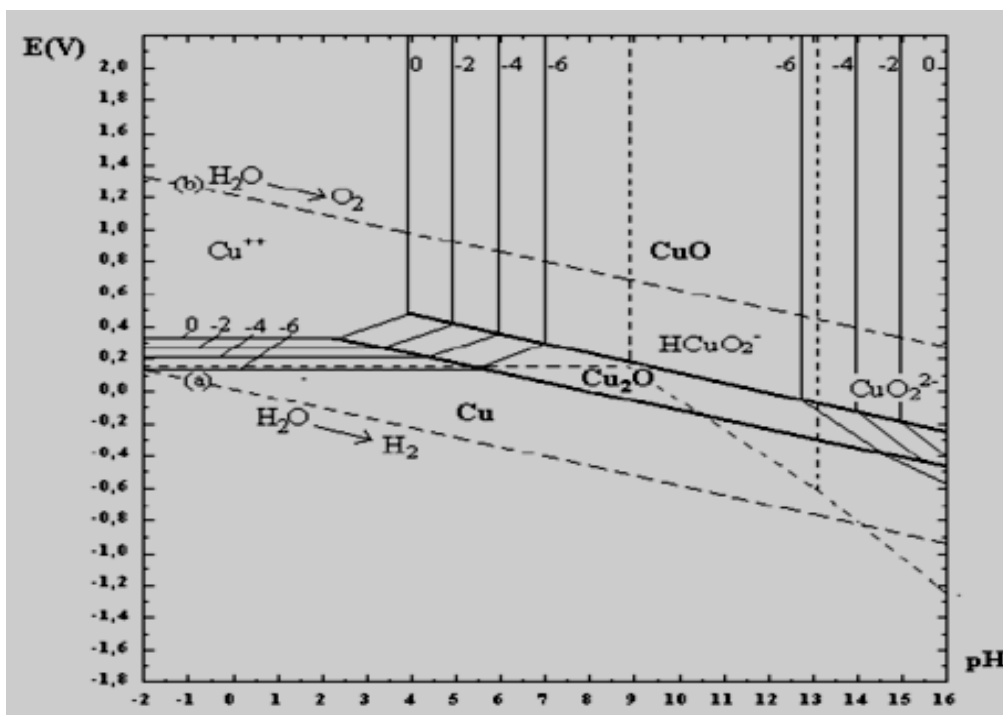


Figure I.14 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C [41].

Les cations  $\text{Cu}^+$ , qui sont disponibles à l'interface métal/cuprite (eq. I.18), peuvent, après avoir migré à travers la couche de cuprite, soit accroître l'épaisseur de la couche de cuprite au contact du milieu corrosif ( $2 \text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ \dots$  (eq. I.19)), soit s'oxyder en ions  $\text{Cu}^{2+}$  selon la réaction :  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \dots$  (eq. I.20)

La diffusion des ions à travers la couche de cuprite est donc l'étape qui ralentit le phénomène de corrosion. Ce film d'oxyde peut donc être qualifié de film passif. La couche de cuprite ainsi formée peut ensuite s'oxyder en ténorite,  $\text{CuO}$ , au contact du milieu corrosif [44-46], selon la réaction :  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \dots$  (eq. I.21)

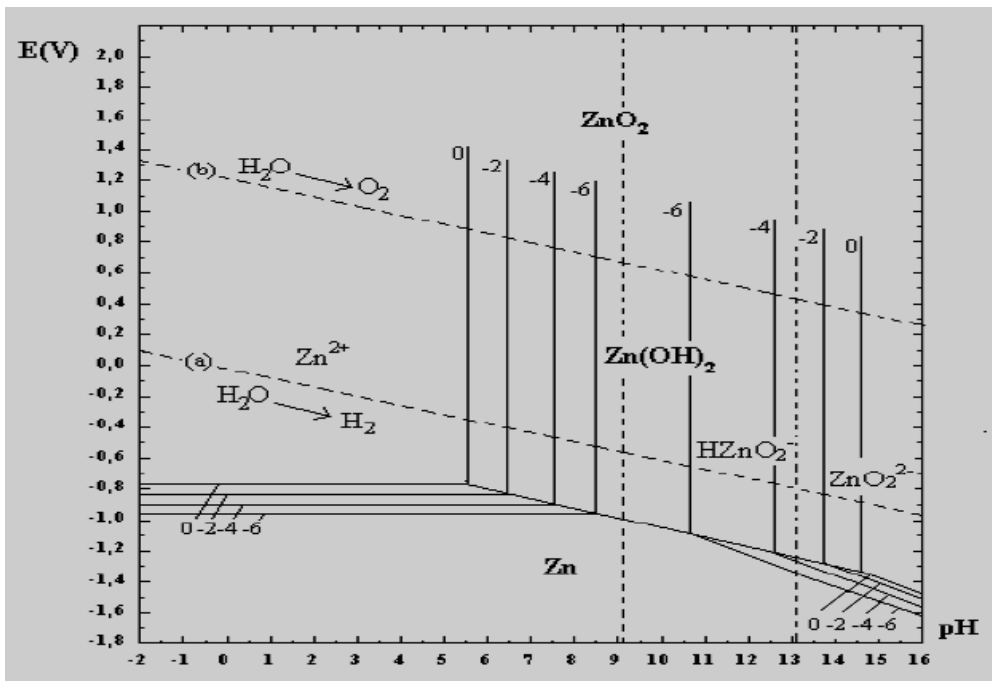
Une partie de la couche de cuprite peut également se dissoudre selon la réaction électronique [47] :  $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \dots$  (eq. I.22)

Au contact de l'électrolyte, les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent s'associer aux espèces du milieu. La nature des composés formés, dépendra donc essentiellement des teneurs en chlorures, sulfates, carbonates et nitrates de l'environnement. Les couches bloquantes en milieu neutre et alcalin sont constituées, soit d'une couche simple d'oxyde de cuivre (+ I), soit d'une couche mixte de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et de ténorite ( $\text{CuO}$ ) [48].

**III.4.2. Le diagramme E-pH du zinc**

Dans le cas du zinc, les diagrammes potentiel-pH des systèmes zinc-H<sub>2</sub>O à 25°C font apparaître trois domaines (Figure I.15) :

- *un domaine de corrosion* : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques **Zn<sup>2+</sup>**, tandis qu'en solution alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates **HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>**, ou bizincates **ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>**.
- *un domaine de passivité* : la corrosion du permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce matériau en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- *un domaine d'immunité* où la forme la plus stable est le métal [41].



**Figure I.15** : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C [41].

**III.4.3. Comportement du zinc en milieu neutre, acide et alcalin**

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 réduction des protons **H<sup>+</sup>** avec dégagement d'hydrogène. Cependant cette réaction est souvent extrêmement lente en raison de la forte surtension d'hydrogène sur le zinc, elle ne représente pas la réaction cathodique prédominante.

Par ailleurs, dans la zone des **pH** neutres ou faiblement basiques, la dissolution du zinc est accompagnée de la formation d'oxyde ou d'hydroxyde qui en se développant à la surface du métal ralentissent le processus de corrosion [49].

### **III.4.4. Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin**

Contrairement au zinc, 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. Cette couche d'oxyde devient poreuse de couleur brune-verte. Une oxydation prolongée rend le cuivre vulnérable à la corrosion [41].

### **III.4.5. Comportement à la corrosion des alliages de cuivre-zinc**

Dans le cas des alliages cuivre-zinc, la superposition de leurs diagrammes d'équilibre potentiel-pH, 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". 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.

L'approche thermodynamique bien qu'importante reste insuffisante pour une interprétation des processus de corrosion. En effet, cette approche ne tient pas compte des étapes réactionnelles intermédiaires, de la formation des espèces intermédiaires stables et/ou instables, des phénomènes d'adsorption/désorption, du rôle de la morphologie des produits de corrosion et des modifications locales de pH.

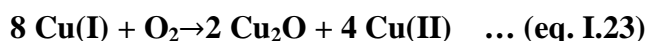
Dans la littérature deux mécanismes ont été proposés pour décrire la corrosion des alliages cuivre-zinc [50-55] :

- ◆ Dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie de la re-déposition du cuivre sous forme d'une couche poreuse. Le zinc reste soit à l'état dissous, soit reprécipite sous forme d'hydroxyde ou d'hydroxycarbonate, ce qui conduit à une dézincification uniforme ou localisée.
- ◆ Dissolution préférentielle du zinc avec création de lacunes en surface (en particulier de bilacunes). Un double mécanisme diffusional inverse, correspondant d'une part à la diffusion en volume des atomes de zinc à travers la couche " désalliée " jusqu'à la surface, et d'autre part à la diffusion en sens inverse des bilacunes, permet d'expliquer l'apparition de gradients de concentration avec enrichissement progressif en cuivre, voire la formation de nouvelles phases riches en cuivre.

Ce mécanisme a été proposé initialement par Pickering [55] à partir d'observations sur un alliage **Au-Cu** pour lequel il n'a pas pu mettre en évidence la dissolution puis le redépôt de l'or. Il a été confirmé par la suite avec d'autres alliages à base de cuivre [51], en particulier avec un alliage **Cu-Mn** pour lequel Keir et Pryor ont observé l'attaque sélective du manganèse [56]. Burzynska, par exemple, signale des mécanismes faisant appel à la diffusion superficielle d'atomes métalliques selon un processus de percolation ou de germination et croissance superficielle d'îlots d'or [53].

Dans le cas des alliages cuivre-zinc, la dissolution sélective du zinc ne nécessite pas obligatoirement la présence d'oxygène puisque la réaction directe du zinc avec l'eau est possible avec un dégagement d'hydrogène. La présence d'oxygène ne peut qu'accélérer le mécanisme en introduisant une réaction cathodique supplémentaire accompagnée de formation d'oxyde de cuivre poreux et conducteur permettant ainsi la poursuite de la réaction.

En effet, dans une solution aérée, la dissolution de l'alliage **Cu-Zn** est accompagnée d'une rapide formation de l'ion cuivreux ( $\text{Cu}^+$ ) [57, 58], provoquant ainsi une accumulation du composé **Cu(I)** à la surface. Le film formé à base de **Cu(I)** est instable et se transforme en **Cu(II)** plus stable avec une déposition du **Cu** à la surface de l'alliage [58-60]. Cette réaction est favorisée en présence d'oxygène et conduit à la formation d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [59] :



$\text{Cu}_2\text{O}$  représente la forme stable de l'espèce  $\text{Cu(I)}$  dans une solution aérée, sa présence est responsable à la fois de la passivité de l'alliage et du déplacement de la réaction [58-61]



La redéposition du  $\text{Cu}$  conduit au couplage galvanique, avec augmentation du nombre de défauts de surface et provoque une augmentation de la vitesse de corrosion [58].

En effet, Badawy et al [59] ont montré que la dissolution sélective du zinc dans l'alliage cuivre-zinc  $\alpha$ , dans un milieu chloruré, est limitée par la diffusion des atomes de zinc vers l'interface. Zou et al [62] ont trouvé une relation entre la vitesse de dézincification et celle de la production des lacunes issues par le départ des atomes de zinc vers la surface, qui se fait sous contrôle diffusionnel.

Les alliages monophasés à forte teneur en zinc, ainsi que les alliages biphasés sont très sensibles à ce mode d'attaque. La présence du fer et/ou du manganèse dans l'alliage accélère le processus [51]. La présence du plomb (1,8 à 3,5%) améliore nettement la résistance de l'alliage cuivre-zinc à la corrosion en présence de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  [59].

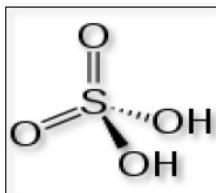
Une solution simple et efficace consiste donc à abaisser la teneur en zinc de l'alliage jusqu'à des valeurs inférieures à 15% en poids. Industriellement, on utilise aussi de faibles additions d'étain (1%), de phosphore, d'antimoine ou d'arsenic (de 0,05 à 0,1%) (amirauté), très bénéfiques en particulier pour les alliages monophasés. L'arsenic est certainement "l'inhibiteur" le plus efficace et le plus utilisé (0,05% dans l'alliage cuivre-zinc amirauté contenant 1% d'étain) ; selon certains auteurs, une teneur même faible serait suffisante pour permettre la formation d'une fine couche d'éléments redéposés, bloquant ainsi la dissolution du zinc [63]. D'autres mécanismes ont aussi été proposés [51]. Cependant on ne comprend toujours pas pourquoi l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine ont un rôle favorable, alors que le bismuth, pourtant proche chimiquement, accélère la dézincification de l'alliage Muntz [51].

Dans le cas de l'alliage cuivre-zinc multiphasé, son comportement électrochimique peut dépendre aussi des propriétés électrochimiques des différentes phases présentes et de leurs interactions galvaniques. Celles-ci sont d'autant plus importantes que les potentiels de corrosion diffèrent entre chaque phase. L'alliage devient alors de plus en plus poreux et friable. De tels effets galvaniques peuvent en principe se produire dans tous les alliages multiphasés.

### III.5. Produits d'altération des laitons en milieu acide sulfurique

#### III.5.1. Présentation d'acide sulfurique

L'acide sulfurique (Figure 1.1) est un acide minéral fort, un liquide incolore, inodore, corrosif, dense et épais à température ambiante, de formule H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [64].

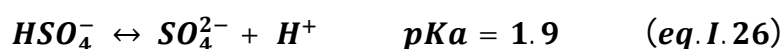


**Figure I.16.** Structure de l'acide sulfurique [64].

##### III.5.1.1. Propriétés physiques [65,66]

L'acide sulfurique est un liquide visqueux, incolore et inodore.

- À l'air et à température ambiante, l'acide concentré émet des vapeurs toxiques invisibles. À partir de 30°C, il émet des vapeurs lourdes, blanchâtres et piquantes.
- L'acide sulfurique fumant ou l'oléum<sup>3</sup> résulte de la dissolution de soufre dans l'acide sulfurique.
- Il est miscible avec de l'eau (réaction exothermique).
- En diluant l'acide sulfurique avec de l'eau on obtient les acides sulfuriques dilués dont la concentration est indiquée en % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et l'on obtient un mélange azéotrope<sup>4</sup>, bouillant à 338°C, qui contient environ 98% d'acide pur.
- L'acide sulfurique est un diacide, dont la première fonction acide est forte et la seconde et plus faible.



- Ses principales caractéristiques physiques sont :
  - La masse molaire : 98.08 g/mol.
  - Point de fusion : 10.31°C pour l'acide sulfurique 98 % .
  - Point d'ébullition : 338°C, avec décomposition en trioxyde de soufre et eau.
  - La viscosité dynamique à 25°C = 26.9 m Pas.
  - Le poids spécifique de l'acide sulfurique 98 % est de 1.838 g·cm<sup>-3</sup>, 66° Baumé à 15°C.
- L'acide sulfurique forme plusieurs hydrates: voir le tableau ci-dessous :

**Tableau I.10** : Exemples d'hydrates de l'acide sulfurique [67].

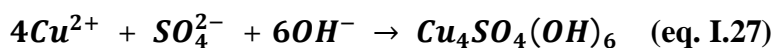
Formule	Dénomination scientifique	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Point de fusion
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique	98	+10.31
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	Acide sulfurique monohydrate	84.48	+9.72
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O	Acide sulfurique di hydrate	78.13	-7.00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 4H <sub>2</sub> O	Acide sulfurique tétra hydrate	57.67	-25.0

### III.5.1.2. Propriétés chimiques

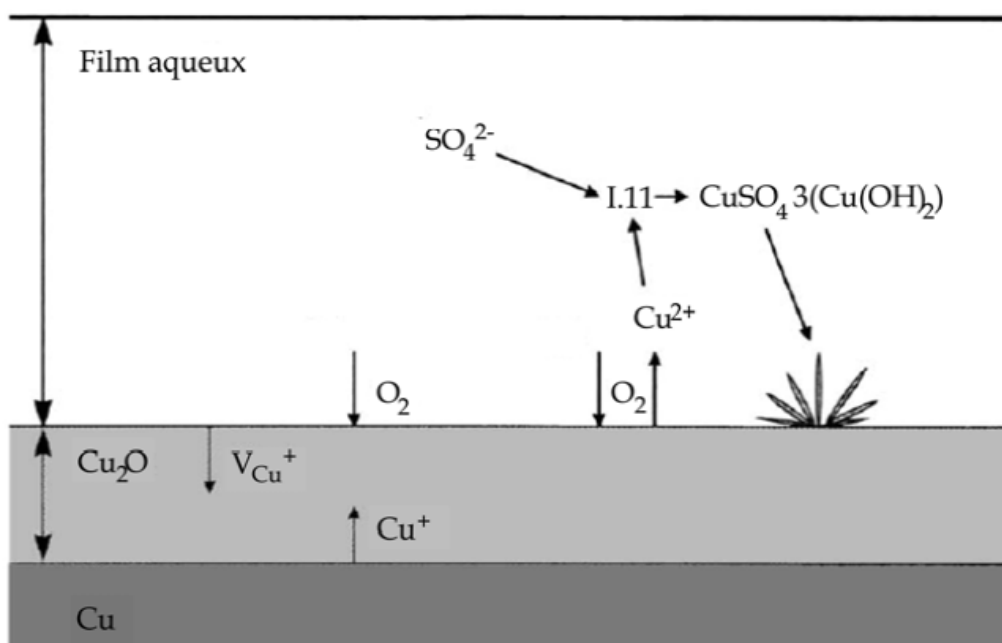
- Il est un acide fort, en solution aqueuse, il se dissocie totalement en ions (H<sup>+</sup>) et en ions sulfate ( $SO_4^{2-}$ )
- Chaque molécule de l'acide libère deux ions d'hydrogène [64].
- C'est un produit déshydratant efficace : il fixe l'humidité des composés environnants. Il est utilisé comme dessiccatif dans la synthèse de l'éther, de la nitroglycérine et des colorants [64].
- l'acide sulfurique concentré à chaud est un oxydant puissant : il peut dissoudre des métaux peu réactifs tels que le cuivre et le mercure pour former un sulfate métallique, du dioxyde de soufre et de l'eau [64].
- La dissolution de SO<sub>3</sub> dans l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> forme l'acide sulfurique fumant ou l'oléum [67].
- Il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre, les carbures, les chlorates, les chromates, les nitrates, etc., en produisant une très grande quantité de chaleur. La réaction peut être explosive. Il est soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur [68].
- Si l'on verse de l'eau sur de l'acide sulfurique concentré, celui-ci explose littéralement; cette réaction violente et dangereuse est accompagnée de projection de liquide [66].
- Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. L'acide dilué attaque le zinc, le fer, certaines fontes et le cuivre, mais n'a pas d'action sur le plomb. Concentré à froid, il n'a pas d'action sur le fer, l'acier, la fonte. Mais à chaud, presque tous les métaux sont attaqués [66].
- Sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique se décompose en trioxyde de soufre et en eau. La réaction est pratiquement complète vers 450°C. À température plus élevée, le trioxyde de soufre est lui-même dissocié en dioxyde de soufre et en oxygène [66].

**III.5.2. Réactivité de cuivre en milieu sulfate**

Mise à part la cuprite, la brochantite,  $Cu_4SO_4(OH)_6$ , est le composé majoritaire que l'on trouve dans la couche de produits de corrosion des objets exposés en zone urbaine ou dans des sols contenant des sulfates [69- 73]. Sa formation provient de la combinaison des cations  $Cu^{2+}$  avec les ions sulfate de la solution. Le composé ainsi formé précipite à l'interface oxyde/électrolyte suivant la réaction :

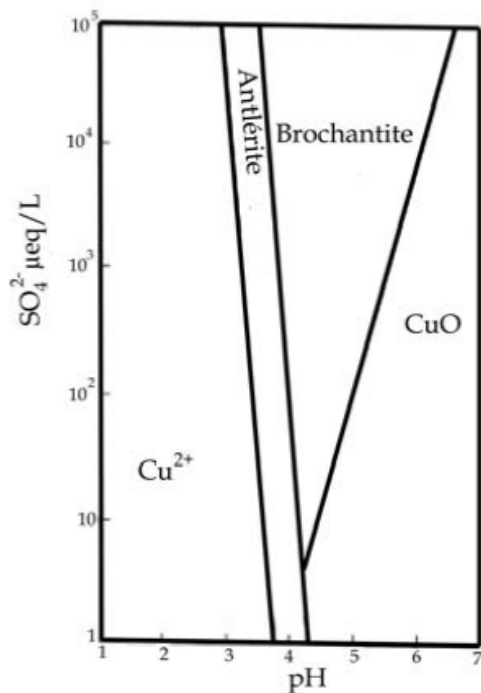


La formation de la cuprite et de la brochantite est résumée par le schéma de la figure I.17 adapté de la publication de Fitzgerald [74].



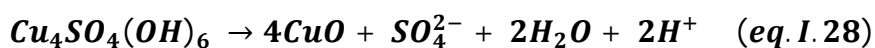
**Figure I. 17:** Illustration de la formation de cuprite et de brochantite sur le cuivre pur en milieu aéré [74].

D'autre part, en milieu aqueux, la brochantite est stable dans une gamme de pH comprise entre 3,6 et 6,2 pour une solution contenant 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de sulfate (figure I.18).



**Figure I.18 :** Diagramme de prédominance du système  $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{pH}$  à 25 °C [75].

Lorsque le pH au voisinage de l'électrode augmente, la brochantite peut, par un phénomène de dissolution/réaction, se transformer en ténorite ( $\text{CuO}$ ) selon l'équilibre I.26 [76, 77] :



Une variation de la teneur en sulfate et du pH du milieu entraîne la formation de composés d'hydroxy sulfates de cuivre de nature différente (figure I.19). Une faible teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  favorise, par exemple, la formation de la langite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , précurseur, elle aussi, de la brochantite [78, 79]. En revanche, une teneur élevée en sulfate peut donner lieu à la formation de la strandbergite,  $\text{Cu}_2 \cdot 5\text{SO}_4 \cdot (\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , phase susceptible d'apparaître en faible proportion dans les premiers stades de la corrosion. Ce composé se transforme, par la suite, en antlérite,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  et puis en brochantite [79]. En effet, des investigations, menées par Noli *et al.* sur des coupons de cuivre recouverts d'antlérite synthétisée, ont montré que cette espèce évoluait en milieu sulfate pour donner de la brochantite [77]. Signalons, de plus, que la formation de l'antlérite nécessite une forte acidité de l'électrolyte ( $\text{pH} < 3,6$ ) (figure I.19) [73, 78, 80, 81].

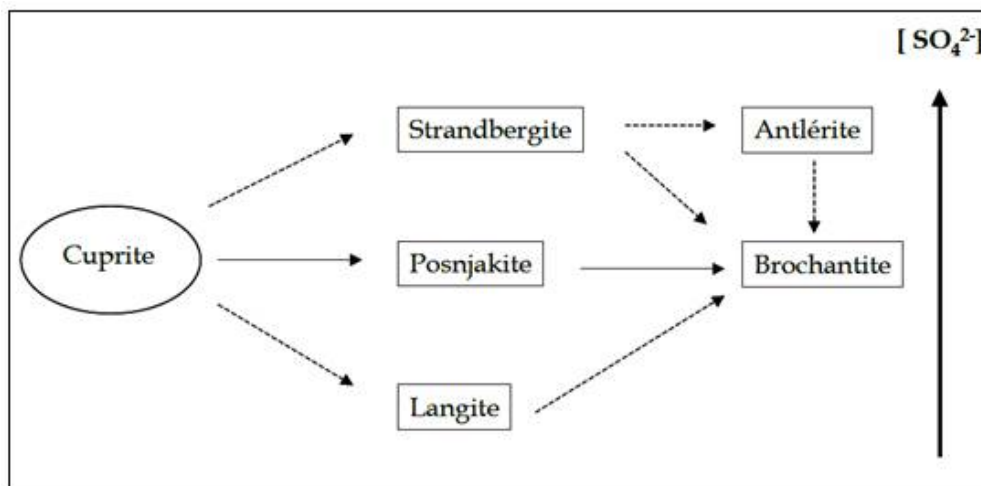


Figure I. 19 : Principaux scénarios de formation de la patine en fonction de la teneur en sulfate du milieu [79, 82, 83].

Les degrés d'oxydation (+ I) et (+ II) du cuivre sont les plus couramment rencontrés dans les produits d'altération formés en conditions naturelles. Ces composés peuvent être rangés en deux classes principales :

### III.5.2.1. Les oxydes

On peut citer, la cuprite,  $Cu_2O$  et la ténorite,  $CuO$  (tableau I.11). La cuprite, phase relativement stable dans l'eau, constitue le composé majoritaire de la couche de corrosion du cuivre et de ses alliages. Sa proportion dans la couche augmente avec la durée d'exposition [71, 84]. La ténorite  $CuO$  est, quant à elle, plus rarement présente à la surface du cuivre oxydé [85], sa formation étant plutôt favorisée par un traitement à haute température [86].

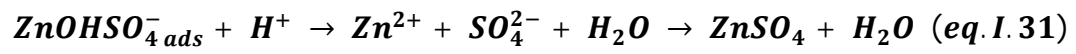
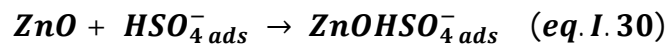
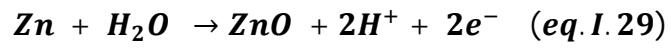
### III.5.2.2. Les oxy-hydroxy Sulfates

Ils correspondent aux différents composés du cuivre au degré d'oxydation (+ II) pouvant se former en milieu sulfate, à savoir la brochantite,  $Cu_4SO_4(OH)_6$ , la posnjakite,  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$ , la langite,  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$ , l'antlérite,  $Cu_3SO_4(OH)_4$  et la strandbergite,  $Cu_2 \cdot 5SO_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$ .

### III.5.3. Réactivité de zinc en milieu sulfate [41, 66]

Les études menées dans le milieu d'acide sulfurique ont conduit plusieurs auteurs à proposer un mécanisme de corrosion de zinc fondé sur la formation d'un film au degré d'oxydation (+ II) (équation I.29), suivi de l'adsorption des anions  $HSO_4^-$  à la surface de l'électrode (équation I.30) et, enfin, de la dissolution du film (équation I.31).

Il en résulte le mécanisme suivant:



## **Références Bibliographiques**

- [01]. Alliages De Cuivre, Lycée Raymond LOEWY.
- [02]. Mme Amirouche Leila Epouse Outioua, mémoire de magister, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre(II), du Zinc(II) et des poly phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [03]. Métallurgie générale, Introduction à la science des matériaux, Les métaux et alliages non ferreux, Le cuivre et ses alliages.
- [04]. Hayet Brahim Ladouani, thèse magister, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [05]. Thomas Campanella, thèse doctorat, étude de l'effet du brassage électromagnétique sur les microstructures d'alliages cuivreux, école polytechnique fédérale de Lausanne.
- [06]. Alain Cormet Et Françoise Halwka, Science des matériaux : Métallurgie mécanique du microscopique à macroscopique, Nouvelle édition, p116-117.
- [07]. La brochure « Propriétés générale du cuivre et ses alliages », édition par le Centre d'Information Cuivre, Laitons, Alliages, Rue Hamelin75016 PARIS dans: [www.copperbenelux.org](http://www.copperbenelux.org).
- [08]. [a, b, c, d et e](#) [Repères : le cuivre, des mines chiliennes aux puces électroniques \[archive\]](#) sur [lesechos.fr](http://lesechos.fr), 2 mars 2010.
- [09]. 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.
- [10]. Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages17, Rue Hamelin75016 PARIS dans: [www.copperbenelux.org](http://www.copperbenelux.org).
- [11]. C. Chaussin et g. Hilly, Métallurgie : Alliages métalliques, Tome 01, p 256-257.
- [12]. La brochure «Traitements de surface», édition par le Centre d'Information Cuivre, Laitons, Alliages, Rue Hamelin75016 PARIS dans: [www.copperbenelux.org](http://www.copperbenelux.org).
- [13]. Philip a. Schweitzer, Fundamentals of corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, 2010 by Taylor and Francis Group, LLC p27.

- [14]. Bernard Normand, Nadine Pebere, Caroline Richard, Martine Wery, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, PPUR, 2004, 798 p. (ISBN 2-88074-543-8)
- [15]. A. Benali, Synthèse et caractérisation électrochimique du polypyrrole. Application comme primaire, mémoire de magister de l'université de M'Hamed Bougara – Boumerdes, 2009, p.11-17.
- [16]. F. Bentiss, Hétérocycles penta atomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, thèse de doctorat de l'université de sciences et technologies de Lille, 2006, N° d'ordre H 522, p.2.
- [17]. J. Benard et coll., L'Oxydation des métaux, éd. Gauthier-Villars, 1962
- [18]. J-p. Bellier, j. Lecoœur, La corrosion des matériaux métalliques en bouche, article reproduit avec l'aimable autorisation de la SFBSI, disponible sur : [www.sfbsi.com](http://www.sfbsi.com).
- [19]. S. Mahmoudi, Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V, mémoire de magister de l'université de Mentouri-Constantine, 2008, p.3.
- [20]. J.L. Crolet, Présentation des phénomènes de corrosion et des différents moyens de lutte disponibles, revue de l'Institut français du pétrole, vol. 34, 1979, p. 929-946.
- [21] Guy Murry , Métallurgie Métaux –alliages-propriétés , Aide mémoire , Dunod, Paris 2004.
- [22]. J. Besson, Précis de thermodynamique & cinétique électrochimiques, Ellipses, 1984.
- [23]. C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Dunod, Paris, 1999.
- [24]. I. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Coinbrade, Métallurgie : du minerai au matériau, Masson, Paris, 1998.
- [25]. L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New-York, p. 196 (1960).
- [26]. D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, Br. Corros. J., 14, 235 (1979).
- [27] E. S. Ivanov, Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow (1986).
- [28]. Michail F.Ashby, David R.H.Jones, Matériaux : propriétés, applications et conception p 308, 3eme édition, Dunod, Parie 1998, 2008.

- [29]. Pr. Hamida Essom, Corrosion Protection, 2010-2011, publication de l'Université de Badji Mokhtar-Annaba.
- [30]. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci., 45, 33 (2003).
- [31]. Umit Sami Sakilli, Omer Faruk Baykoç, Conservez l'incertitude dans les laitons qui jettent le problème du mélange soit dirigé? Une probabilité / approche de possibilité de transformer, 23 Mai 2011.
- [32]. Laidi Babouri, Etude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, Memoire de magister de l'université du 20 aout 1955 – Skikda, 2008.
- [33]. corrosion/type de corrosion.htm.
- [34]. S.A. Fernández, M.G. Alvarez , Passivity breakdown and stress corrosion cracking of a-brass in sodium nitrate solutions, Corrosion Science, 17 September 2010.
- [35]. E.Bardal, Corrosion and protection, Springer 2004.
- [36]. J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123, 125, 136(1995).
- [37]. H.H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).
- [38]. L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control , Planta Tree, 10:20, 10:29, 10:56 (1995).
- [39]. I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, Corrosion Science., 24, 702 (1973).
- [40]. MANSFELD F., KENDIG M.W., LORENZ W.J. Corrosion inhibition in neutral, aerated media. J. Electrochemical Society, 1985, vol. 132, n°2, pp. 290-296.
- [41]. POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.
- [42]. Kear G., Barker B.D. et Walsh F.C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review, Corrosion Science, Vol. 46, 109-35, 2004.
- [43]. Robbiola L., Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'Age du Bronze. Mécanismes de corrosion, thèse de doctorat, Paris 6 1990.

- [44]. Strehblow H.H. et Titze B., The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS, *Electrochimica Acta*, Vol. 25, 839-50, 1980.
- [45]. Hamilton J.C., Farmer J.C. et Anderson R.J., In-situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 133, 739-45, 1986.
- [46]. Van Ingelgem Y., Tourwé E., Vereecken J. et Hubin A., Application of multisine impedance spectroscopy, FE-AES and FE-SEM to study the early stages of copper corrosion, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 7523-30, 2008.
- [47]. FitzGerald K.P., Nairn J., Skennerton G. et Atrens A., Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2480-509, 2006.
- [48]. Johanna Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, thèse de doctorat, université Paris Est – Créteil, 2010.
- [49]. Manov S. Nouvelle classe de composés organiques chélatants : propriétés inhibitrices et traitements de surface du zinc pour la protection contre la corrosion. Thèse. INP de Toulouse, 2000.
- [50]. LU H., GAO K., CHU W. Determination of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass. *Corrosion Science*, 1998, vol. 40, n°10, pp. 1663-1670.
- [51]. Mazille H. Corrosion galvanique et corrosion sélective. In : DABOSI F., BERANGER G., BAROUX B. Corrosion localisée. Paris : Editions de Physique, 1994, 380 p.
- [52]. Heusler K.E. Fundamental aspects of the corrosion of alloys. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, n°7, pp. 1177-1191.
- [53]. Burzynska L. Comparison of the spontaneous and anodic processes during dissolution of brass. *Corrosion Science*, 2001, vol. 43, n°6, pp. 1053-1069.
- [54]. Landolt D. Corrosion et chimie de surface des métaux. Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, 552 p.
- [55]. Pickering H.W. Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Science*, 1983, vol. 23, n°10, pp 1107-1120.

- [56]. Keir D.S., Pryor M.J. The dealloying of copper-manganese alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, n°10, pp.2138-2144.
- [57]. Burzynska L., Maraszewska A., Zembura Z. The corrosion of Cu-47.3 at% Zn brass in aerated 1.0 M HCl. *Corrosion-Science*, 1996, vol.38, n°2, pp.337-347.
- [58]. Badawy W.A., AL Kharafi F.M. Corrosion behavior of brass alloys in aqueous solutions of different pH. *Corrosion*, 1999, vol. 55, n°3, pp. 268-277.
- [59]. Badawy W.A., EL Egamy S.S., EL Azab A.S. The electrochemical behaviour of leaded brass in neutral Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> media. *Corrosion Science*, 1995, vol. 37, n°12, pp. 1969-1979.
- [60]. Chawla S.K., Rickett B.I., Sankarraman N., Payer J.H. An X-ray photo-electron spectroscopic investigation of the air-formed film on copper. *Corrosion Science*, 1992, vol. 33, n°10, pp. 1617-1631.
- [61]. W.A., EL Egamy S.S., Azab A.S. Investigation of corrosion and stability of lead-brass alloy in acid and neutral solutions using electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion*, 1997, vol. 53, n°11, pp. 842-851.
- [62]. Zou J.Y., Wang d.H., QIU W.C. Solid-state diffusion during the selective dissolution of brass: chronoamperometry and position annihilation study. *Electrochimica Acta*, 1997, vol. 42, n°11, pp. 1733-1737.
- [63]. Zucchi F., TrabANELLI G., Fonsati M., Giusti A. Influence of P, As and Sb on the susceptibility to SCC of alpha - beta' brasses. *Materials and Corrosion*, 1998, vol.49, n°12, pp. 864-869.
- [64]. Hervé Clément, *Technique de l'ingénieur, J6 Génie chimique*, 1989, p: 60951-60958.
- [65]. Kirk Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, 4ème édition, 1998, John Wiley & sons.
- [66]. Paul Bernard, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome I.
- [67]. K. Winnacker et L. Kuchler, *traité de chimie appliquée, technologie minérale*, édition Eyrolles, 1997.
- [68]. Fiche toxicologique N°30, Acide sulfurique, note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS, édition 1997.
- [69]. Nassau K., Gallagher P.K., Miller A.E. et Graedel T.E., The characterization of patina components by X-ray diffraction and evolved gas analysis, *An Official Journal of The Institution of Corrosion Science and Technology and Cebelcor*, Vol. 27, 669-84, (1987).

- [70]. Odnevall I. et Leygraf C., Atmospheric corrosion of copper in a rural atmosphere, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, 3682-89, (1995).
- [71]. Jouen S., Jean M. et Hannover B., Simultaneous copper runoff and copper surface analysis in an outdoor area, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 30, 145-48, (2000).
- [72]. Odnevall Wallinder I. et Leygraf C., Seasonal variations in corrosion rate and runoff rate of copper roofs in an urban and a rural atmospheric environment, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2379-96, (2001).
- [73]. El-Mahdy G.A., Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions, *Corrosion Science*, Vol. 47, 1370-83, (2005).
- [74]. FitzGerald K.P., Nairn J., Skennerton G. et Atrens A., Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2480-509, (2006).
- [75]. Graedel T.E., Copper patinas formed in the atmosphere-III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area, *An Official Journal of The Institution of Corrosion Science and Technology and Cebelcor*, Vol. 27, 741-69, (1987).
- [76]. Fitzgerald K.P., Nairn J. et Atrens A., The chemistry of copper patination, *Corrosion Science*, Vol. 40, 2029-50, (1998).
- [77]. Noli F., Misaelides P., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. et Kokkoris M., Investigation of artificially produced and natural copper patina layers, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, 114-20, (2003).
- [78]. Strandberg H., Johansson L.G. et Lindqvist O., The atmospheric corrosion of statue bronzes exposed to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, Vol. 48, 721-30, (1997).
- [79]. Kratschmer A., Wallinder I.O. et Leygraf C., The evolution of outdoor copper patina, *Corrosion Science*, Vol. 44, 425-50, (2002).
- [80]. Strandberg H., Langer V. et Johansson L.G., Structure of Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. A novel corrosion product of copper, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 49, 5-10, (1995).
- [81]. de la Fuente D., Simancas J. et Morcillo M., Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures, *Corrosion Science*, Vol. 50, 268-85, (2008).
- [82]. Rahmouni K., Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES I

patine équivalente sur un bronze du commerce, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005b).

**[83].** Sougrati M.T., Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer, thèse de doctorat, Université de Rouen (2008).

**[84].** Northover P., Crossley A., Grazioli C., Zema N., La Rosa S., Lozzi L., Picozzi P. et Paparazzo E., A multitechnique study of archeological bronzes, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 40, 464-68, (2008).

**[85].** Van Ingelgem Y., Tourwé E., Vereecken J. et Hubin A., Application of multisine impedance spectroscopy, FE-AES and FE-SEM to study the early stages of copper corrosion, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 7523-30, (2008).

**[86].** Mathis F., Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique, thèse de doctorat, Université d'Orsay (Paris 11) (2005).

**CHAPITRE II**

**CONDITIONS**

**ET**

**TECHNIQUES**

**EXPERIMENTALES**

## **Introduction**

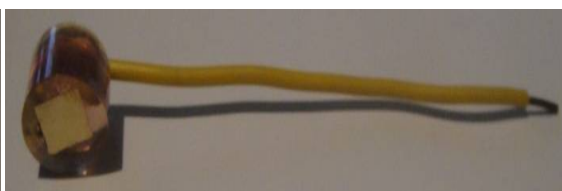
Ce chapitre a pour but de présenter les conditions expérimentales ainsi que les techniques d'étude utilisées pour réaliser les différents essais expérimentaux. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des dispositifs expérimentaux (permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats) en premier lieu, et les techniques d'études (à souligner leur intérêt dans l'étude des phénomènes de corrosion) en second lieu.

## **I. Matériaux d'étude et milieux d'essais**

### **I.1. Matériaux**

Les échantillons utilisés (Tableaux II.1) pour notre étude sont :

- des barres de laiton binaire38 (cuivre-zinc 38) de dimension 10φX20mm (figure II.1)
- des plaques de laiton binaire40 (cuivre-zinc 40)de dimension 11 X 10 X 1mm (figure II.2)
- des plaques de cuivre pur de dimension 15 X 15 X 1mm de cuivre pur (99.99) ;(figure II.3)
- des plaques de zinc pur de dimension 10 X 10 X 2mm de zinc pur (99.99) ;(figure II.4)



**Figure II.1** : électrode de travail cuivre zinc 38    **Figure II.2** : électrode de travail cuivre zinc 40



**Figure II.3** : électrode de travail cuivre pur    **Figure II.4** : électrode de travail zinc pur

Sur lesquelles un fil de cuivre a été soudé pour assurer un contact électrique. Le tout a été enrobé dans une résine époxy. Seule la face de travail est en contact avec l'électrolyte.



**Figure II.5** : Les échantillons utilisés pour notre étude.

Les échantillons sont polis mécaniquement à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium progressivement de grade 80, 120, 150, 360, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 jusqu'au grade 2000.

Après le polissage, ils subissent différents traitements de surface, décrits ci-dessous :

- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique ;  
Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile [01].
- Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone.
- Séchage à l'air pulsé afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

**Tableau II.1** : Compositions chimiques des échantillons.

<b>Compositions chimiques</b>								
<b>Eléments</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Pb (%)</b>	<b>Sn (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si+Mn+Sb+Bi+As (%)</b>	<b>Zn (%)</b>
<b>Cu-Zn 38 (H62)</b>	60.5 à 63.5	≤ 0.05	≤ 0.2	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.02	≤ 0.1	Le reste
<b>Cu-Zn 40 (H60)</b>	56-59	0.02-0.04 Max., 0.06	/	MAX. 0.07	/	1.8-2.5	/	Le reste
<b>Cu</b>	99.99	/	/	/	/	/	/	/
<b>Zn</b>	/	/	/	/	/	/	/	99.99

**Tableau II.2 :** Caractéristiques physiques de l'alliage Cuivre-Zinc 38.

<b>Caractéristiques physiques</b>	
<b>Module d'élasticité (KN/mm<sup>2</sup>)</b>	110
<b>Coefficient de Poisson</b>	0.3
<b>Masse volumique (Poids spécifique) (kg/dm<sup>3</sup>)</b>	8.44
<b>Point de fusion / intervalle de solidification (°C)</b>	902- 920
<b>Coefficient de dilatation linéaire(x 10<sup>-6</sup>) (/°C)</b>	20.2 de 20 à 200°C
<b>Conductibilité thermique 20°C (W/m°K)</b>	120
<b>Résistance électrique spécifique (μΩcm)</b>	6.67
<b>Conductibilité électrique typique (MS/m)</b>	15
<b>Conductibilité électrique typique (% IACS)</b>	25.9
<b>Propriété magnétique</b>	Amagnétique

**Tableau II.3:** Caractéristiques mécaniques de l'alliage Cuivre-Zinc 38.

<b>Caractéristiques physiques</b>					
<b>Nuance</b>	<b>Dimension</b>	<b>Résistance a la traction (kgf/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Allongement (%)</b>	<b>Dureté (HV)</b>	<b>Etat de livraison</b>
H62	Diamètre de 10mm	44 à 54	≥ 8	130 à 160	En barre

## I.2. Milieux

La solution corrosive utilisée est l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.1M obtenue par La dilution, à l'eau bidistillée ; 0.543ml de l'acide commercial concentré à (98%), à 1000ml en volume. L'eau bidistillée préparée, au niveau de laboratoire d'électrochimie organique de l'université de Tebassa, à l'aide d'un distillateur spécifique.

**Tableau II.4 :** Propriétés de milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M) et l'eau bidistillée.

<b>Milieux</b>	<b>pH</b>	<b>Température</b>	<b>Conductivité (μS)</b>
<b>H2SO4 0.1M</b>	0.94	ambiante	1.865
<b>L'eau bidistillée</b>	6.68	ambiante	1.871

Puisque nous allons étudier l'effet de pH, nous utilisons la solution électrolytique d'acide sulfurique avec trois concentrations 0.01M, 0.1M et 1M (tableau II.5)

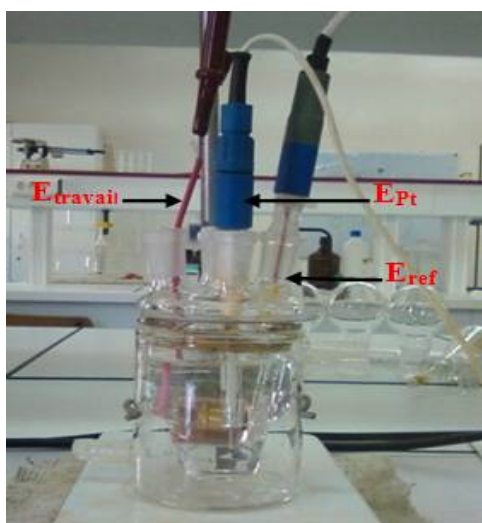
**Tableau II.5 :** Propriétés des milieux acide sulfurique.

Concentration (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.01M	0.1M	1M
pH	1.96	0.94	0.17
Température	ambiante	ambiante	ambiante
Conductivité (μS)	1.868	1.865	1.864

### I.3. Montage expérimental

Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes de polarisation (droites de Tafel) et des diagrammes d'impédance comporte une cellule à trois électrodes (figure II.6).

- Electrode de travail : composée des échantillons cités précédemment (cf. I.1)
- Electrode auxiliaire en platine (Pt)
- Electrode de référence au calomel saturé : E.S.C (E=0,24V/ENH)

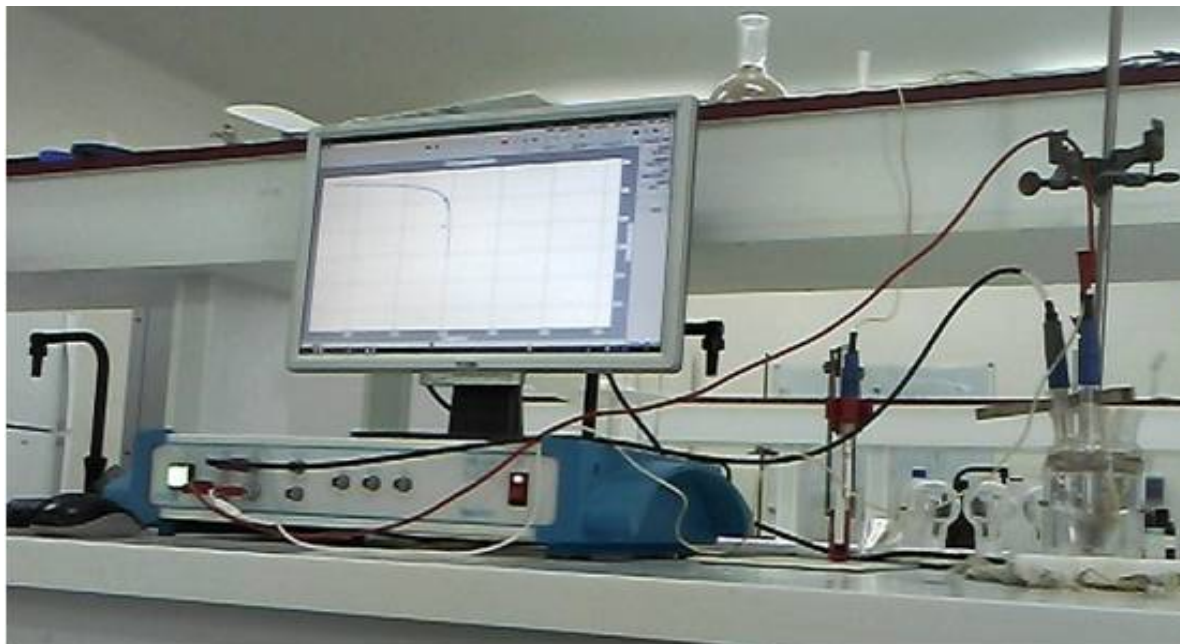


**Figure II.6 :** Montage expérimental à trois électrodes.

Les trois électrodes sont reliées à un ensemble qui constitue la chaîne de mesure (potentiostat-galvanostat, analyseur de réponse en fréquences...).

Le potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ensuite, nous mesurons le courant stationnaire qui s'établit, après un certain temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire.

Nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat Voltalab 40 de type Radio-Mètre PGZ 301 avec fonction de transfert intégrée, piloté par le logiciel VoltaMaster 4 du laboratoire Electrochimie organique de l'université de Tebassa.



**Figure II.7 :** Montage expérimental à trois électrodes équipé d'un Voltalab 40 PGZ 301 piloté avec un PC

### II. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

L'étude du comportement électrochimique du laiton binaire cuivre zinc38 nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal ou de l'alliage. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires, des techniques non électrochimiques pour la caractérisation de structure et observation.

## II. 1. Les techniques d'études électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

### II.1.1. Méthodes stationnaires

#### II.1.1.1. Potentiel de corrosion

Cette technique apporte des informations préliminaire sur la nature des processus en cours, à l'interface électrode de travail /électrolyte (corrosion, passivation ).Elle permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamique ou d'impédance électrochimique.

Cependant, la grandeur issue de cette mesure ne renseigne pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion .Pour ce faire , des tracés potentiodynamique sont réalisés [ 02 ].

On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert. La figure (I. 9) présente la variation temporelle du potentiel de corrosion d'un matériau où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre.

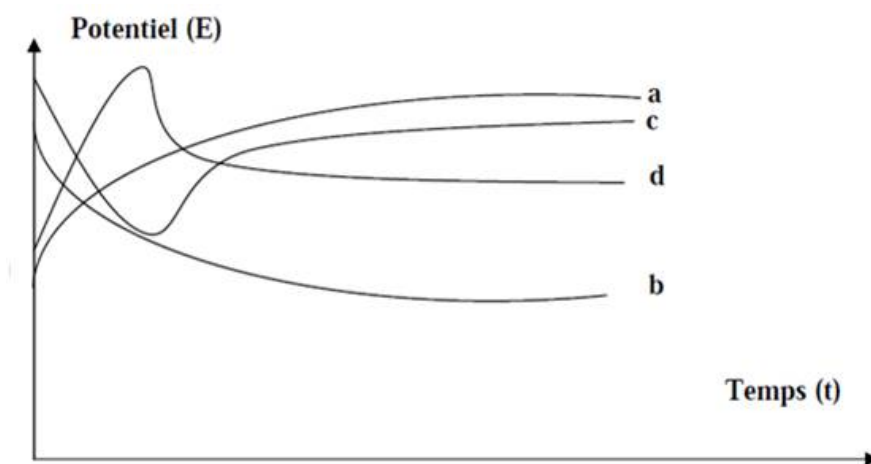


Figure II.8 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps [02].

- **Courbe a** : le potentiel évolue, dès l'immersion, vers des valeurs plus nobles avant de se stabiliser. Ce comportement met en évidence un phénomène de passivation.
- **Courbe b** : le potentiel évolue vers des valeurs plus électrochimiques caractérisant un phénomène de dissolution spontanée avant de se stabiliser au bout d'un certain temps d'immersion dans la solution corrosive.

- **Courbe c** : l'évolution spontanée du potentiel vers des valeurs plus électronégatives peut identifier une destruction d'une couche passive préexistante à la surface d'un matériau. Le potentiel de l'électrode évolue ensuite vers des valeurs plus électropositives avant de se stabiliser. Il s'agit là d'un phénomène de passivation du métal par un agent oxydant de la solution.
- **Courbe d** : dès l'immersion, le potentiel évolue vers des valeurs plus nobles caractérisant un phénomène de passivation spontanée (formation d'une couche passive). Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électronégatives ; il s'agit de rupture de la couche passive formée. Le potentiel évolue ensuite vers un état stationnaire à des valeurs plus électronégatives ce qui caractérise un phénomène de corrosion uniforme.

Le potentiel de corrosion que prend un métal dans un milieu se mesure par à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder : la mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion. Elle permet uniquement de classer les métaux dans une série galvanique.

Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion [03].

### II.1.1.2. Courbes de polarisation

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion .Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de l'alliage immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion par piqûres. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) [02]. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [04].

De plus, le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions

élémentaires. Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction [05] :

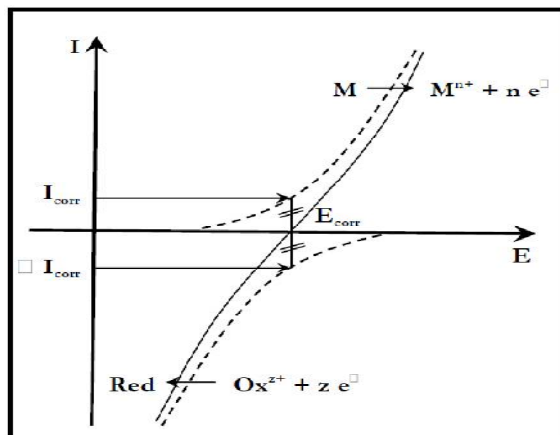
- Cinétique d'activation ou transfert de charge : Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = E - E_{corr}$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2,303}{b_a} n\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} n\right) \right] \quad (eq. II. 1)$$

où  $i_a$  et  $i_c$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,  $i_{corr}$  le courant de corrosion,  $b_a$  et  $b_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation  $\log i = f(E)$  ; avec :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha nF} \quad \text{Et} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (eq. II. 2)$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons transférés et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge [05].



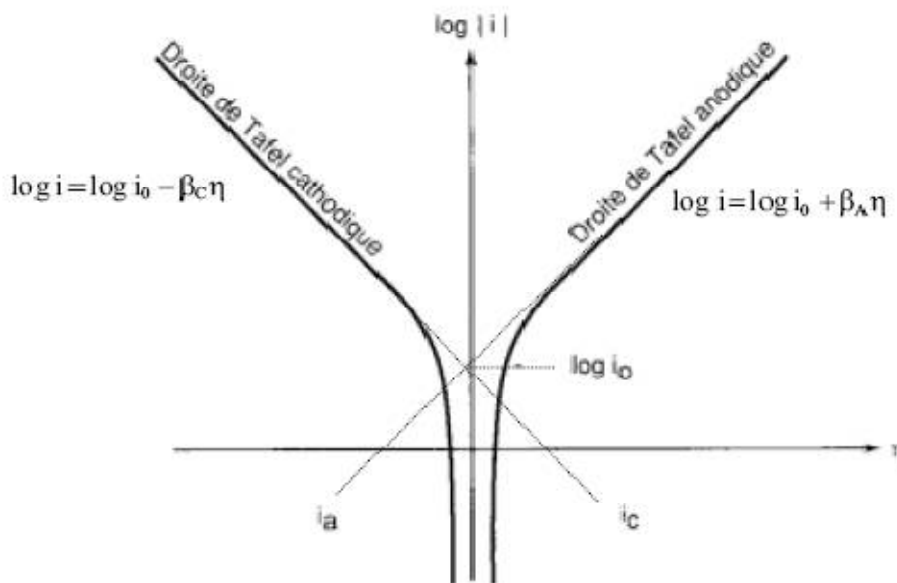
**Figure II. 9 :** Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox  $z+$  (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [05].

Dans le cas de fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) ( $> 100$  mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable. Ceci est illustré par la figure (II.9) qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{n_i}{b_i} \text{ (pour les branches anodique (} i = a \text{) et cathodique (} i = c \text{))} \quad (\text{eq. II. 3})$$

Où  $a$  est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion [05] (Figure II.10).

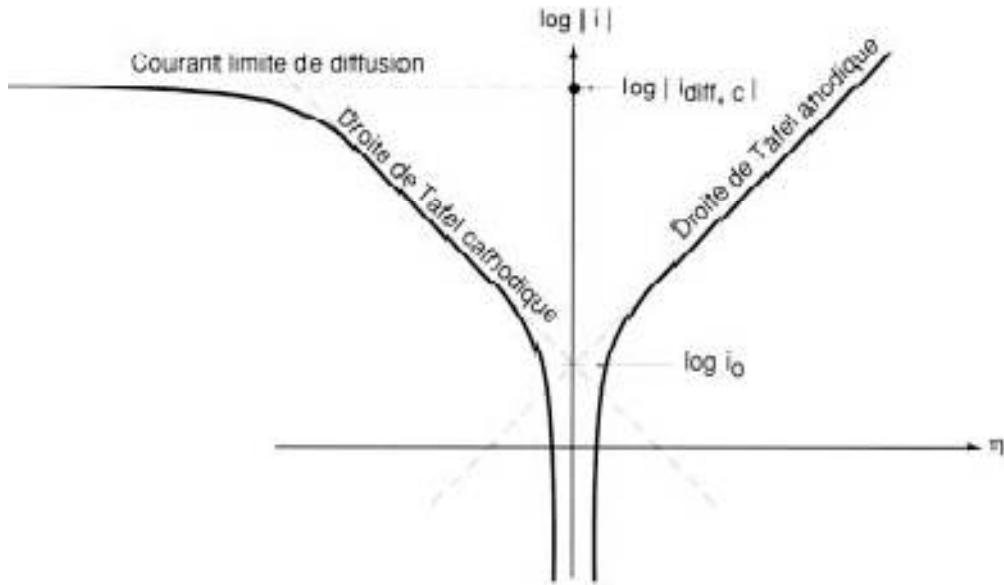


**Figure II.10** : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière [06].

- Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) :

Intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $i_L$ . La vitesse de corrosion est alors égale

à la densité du courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode [05].



**Figure II. 11** : Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [06].

- Cinétique mixte : Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule :

$$1/I = 1/I' + 1/I_L \quad (\text{eq. II. 4})$$

Où **I** est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, **I'** le courant corrigé de la diffusion et **I<sub>L</sub>** le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et **I<sub>corr</sub>** est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

Le tracé des courbes de polarisation permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat) [05]. A partir de la loi de Faraday, il est possible alors de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion [07] :

:

$$V_{corr} = i_{corr} \cdot \frac{M}{nF\rho} \quad (\text{eq. II. 5})$$

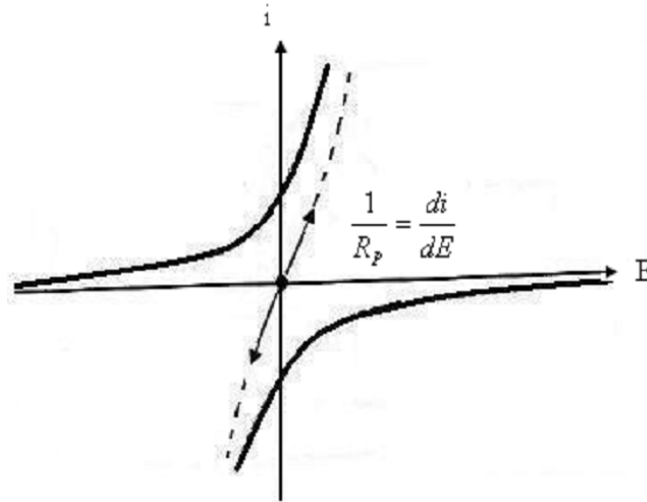
**II.1.1.3. Mesure de la résistance de polarisation**

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} = \frac{K'}{i_{corr}} \quad (eq. II. 6)$$

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de comparer entre elles les valeurs de la densité de courant de corrosion lorsqu'un facteur est modifié [07].



**Figure II. 12 : mesure de la résistance de polarisation [06].**

**II.1. 2. Méthodes non stationnaire (Transitoire)**

Toutes les techniques stationnaires précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée [05].

### **II.1. 2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique**

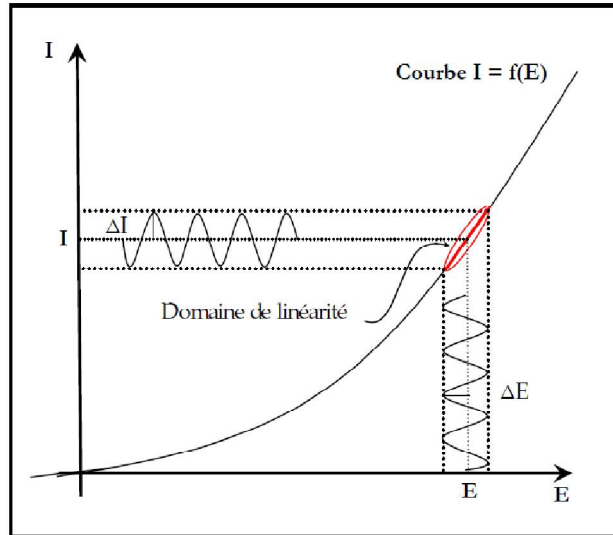
Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La spectrométrie électrochimique d'impédance (impédancemétrie) est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface:

- soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal) ;
- soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film) [08].

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $\Delta E(t)$  en fonction de la fréquence  $f$ . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement  $(E_0, I_0)$ , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système.

Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) (figure II.13) [09-11]. Un SLIT est caractérisable expérimentalement par le graphe  $H(\omega)$  de sa fonction de transfert  $H(p)$  ( $p$  étant l'opérateur de Laplace) qui est indépendante de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé pour son tracé. Le comportement d'un système électrochimique non linéaire est caractérisé par l'ensemble des graphes  $H(\omega)$  de sa fonction de transfert mesurés le long de sa courbe courant-tension stationnaire. La fonction de transfert est l'impédance d'électrode  $Z(\omega)$  lorsque le système est commandé en courant et l'admittance d'électrode  $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$  lorsqu'il est commandé en tension.

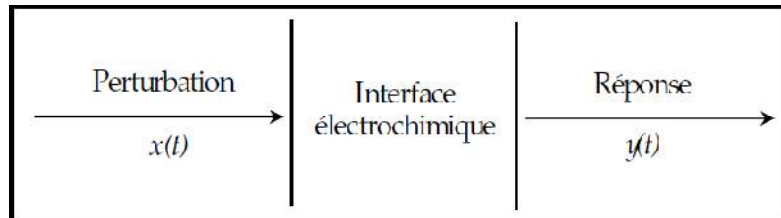


**Figure II.13 :** Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Le système électrochimique peut en effet être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure II.14). Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de **transfert**  $H(\omega)$  telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (\text{eq. II.7})$$

$X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



**Figure II.14 :** Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. Elle est fournie par un générateur programmable en fréquence ; le dispositif expérimental étant le même que celui de la figure II.9 mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) ; \omega \text{ étant la pulsation } (\omega = 2\pi f) \quad (\text{eq. II.8})$$

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{eq. II.9})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  autour du point de fonctionnement ( $I_0, E_0$ ) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (\text{eq. II.10})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $Z$  et sa phase  $\varphi$ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{eq. II.11})$$

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (\text{eq. II.12})$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \quad (\text{eq. II.13})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse.

Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique  $Z(\omega)$ . Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation  $\omega$  ou en fréquence. Les électro-chimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$ .

Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement  $\log Z(\omega)$  et la phase en fonction de  $\log(\omega)$  ou  $\log(f)$ . Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à

haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. Elle permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ).

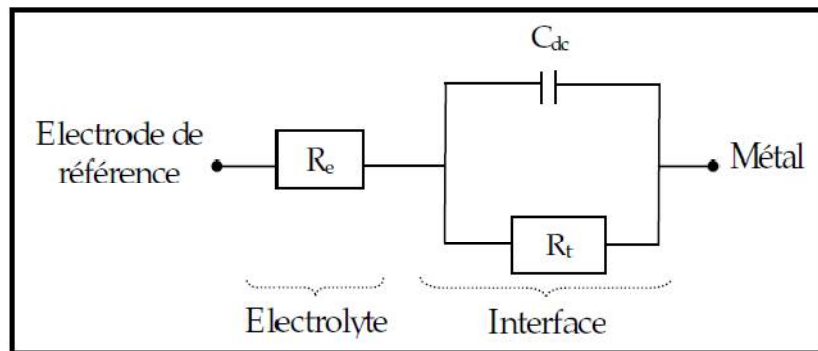
L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou **CEE** où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal /électrolyte peut être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

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de **CEE** doit respecter deux conditions primordiales :

- ✓ tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- ✓ le spectre simulé à partir du **CEE** doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté  $C_{dc}$  ;

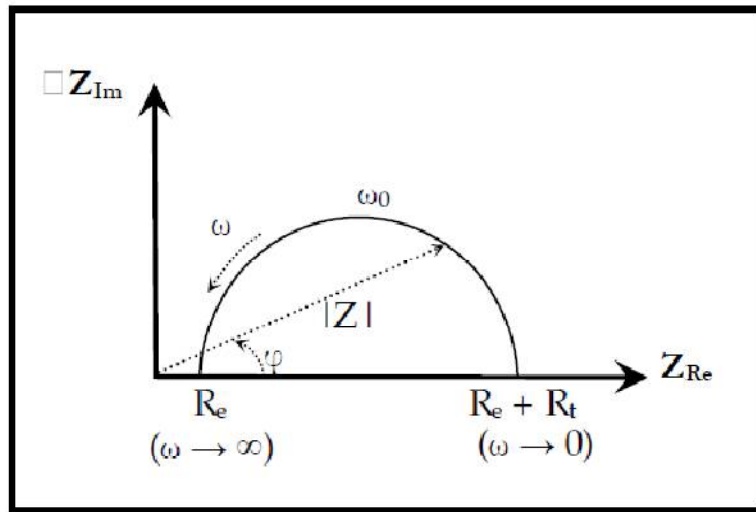
Cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [09, 10]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électro-actives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure II.15, appelé circuit de Randles généralisé.



**Figure II.15** : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_t$ ), ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) 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  $R_t$  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.16



**Figure II.16** : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Pour les valeurs  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de  $R_t$  et de  $R_e$ . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_t}, \text{ avec } \omega_0 = 2\pi f_0; f_0 \quad (\text{eq. II.14})$$

Etant la fréquence pour laquelle  $-Z_{im}$  atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

Néanmoins, les phénomènes de corrosion étant souvent complexes, il en résulte que le spectre d'impédance électrochimique peut aussi être complexe et son interprétation difficile, il reste encore difficile de relier les impédances mesurées avec les phénomènes

électrochimiques intervenant. Cela est en partie dû à la difficulté d'ajuster correctement le diagramme obtenu et d'en déduire un circuit équivalent comportant des valeurs appropriées pour ses composantes [08]

## **II. 2. Méthodes de caractérisation de structure et observation de surface**

### **II.2.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [12]. Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un microscope Philips de type ESEM XL30 de laboratoire des rayons X de l'université Mohamed Khider Biskra (figure II.17).

L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Les micrographies des surfaces des alliages ont permis d'apporter des informations supplémentaires concernant sa microstructure, la localisation et la nature des attaques de corrosion.

Le principe du MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons finement focalisé qui balaie la surface de l'échantillon. Un détecteur mesure le flux d'électrons, secondaires ou rétrodiffusés, émis par l'échantillon irradié. Ce flux dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la surface ou de la composition chimique de la zone analysée [13].

Par ailleurs, l'ESEM XL30 utilisé est doté d'un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS). Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des différentes phases présentes dans les alliages étudiés [03].



Figure II.17: Photographie du microscope électronique à balayage Philips ESEM XL30 [03].

#### II.4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle  $\theta$  (figure (II.18, II.19) et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Les paramètres de maille du réseau peuvent être calculés à partir de la loi de Bragg (Equation II.15).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq. II.15})$$

Où :  $n$  : 1,2,...ordre de la diffracté,

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau diffracté.

$d_{hkl}$  : est la distance entre les plans cristallins parallèles.

$\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X.

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure (II.20)

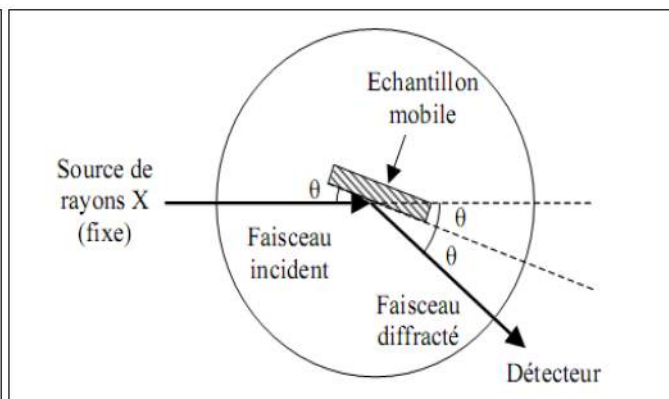
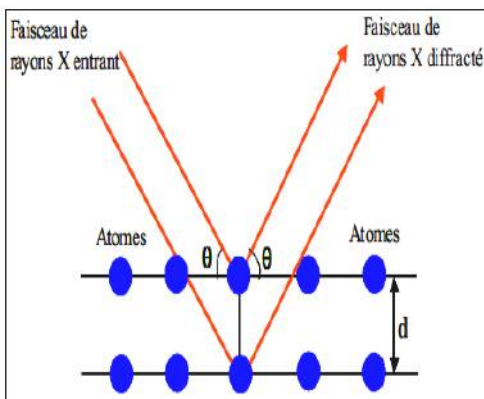


Figure II.18: Schéma de la loi de Bragg [14].      Figure II.19. Schéma de l'appareillage [14].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- ✦ Les phases cristallines (position des pics);
- ✦ La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur);
- ✦ Les défauts d'empilement (forme de pics)
- ✦ L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [14].

Pour notre étude, on a utilisé un diffractomètre automatisé de type SiemensD500 équipé par un goniomètre à poudre verticale, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les Diffractogrammes de laboratoire des rayons X de l'université Mohamed Khider Biskra (Figure II.20) avec les conditions de travail suivantes:

- La haute tension du générateur de rayon X à 35KV ;
- L'intensité du courant à 15mA ;
- L'anticathode de cuivre avec  $\lambda_{Cu}=1,5406 \text{ \AA}$  ;
- Diagramme des échantillons enregistré sur un domaine angulaire compris : 4-100° (2 $\theta$ ) par pas de 0,03, temps de comptage 10 s par pas ;
- Goniomètre de configuration téta-2téta.



**Figure II.20** : Photographie du diffractomètre automatisé de type SiemensD500 [14].

## **Références Bibliographiques**

- [01]. A. Triki, Les revêtements des surfaces métalliques, 2<sup>ème</sup> Ecole Maghrébine de corrosion, Alger (1993).
- [02]. Christian Fiaud. Inhibiteur de corrosion. Technique de l'ingénieur, traité métallurgie.
- [03]. Khireche Soraya, élaboration et étude de la corrosion des alliage al-zn et al-zn-sn dans une solution a 3 % en poids de NaCl, Mémoire de magister, université mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, p 44-45.
- [04]. J.Benard, A.Michel, J.philibert et J.Talbot. Métallurgie générale, édition MASSON 1969.
- [05]. Imane Ichchou, Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, thèse magister, université Abou bekr belkaid Telemcen , 2011, p20-25.
- [06]. Philibert J., Vignes A., Bréchet, Y., Combrade, P. ; Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion. ; Ed. Masson, Paris; 1998.
- [07]. 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.
- [08]. Mesbahi M<sup>ed</sup> Adel, Contribution a l'étude de films de passivité formés en condition de polarisation sur des aciers inoxydables, Thèse de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2007.
- [09]. Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [10]. J. Benard, A. Michel, J. Philibert, et al, Métallurgie générale, Masson Editeurs (1969).
- [11]. D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [12]. Abdelali Fiala, thèse de doctorat, synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application a la protection du cuivre en milieux acides , universite Mentouri Constantine, 2007, 25-26 .
- [13]. Nasser Abdelkader, La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonation : prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier-béton, thèse du doctorat de l'université de Toulouse, 2010.
- [14]. Benkhadra Dalal, Comportement physico -chimique des inserts dentaires, thèse de magister, Université Mohamed Khider Beskra.

CHAPITRE III

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

## INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but essentiel de présenter l'étude du comportement vis-à-vis de la corrosion du cuivre pur, zinc pur et le laiton binaire Cu-Zn 38 dans l'acide sulfurique 0.1M. Nous allons présenter les résultats électrochimiques concernant l'effet de concentration d'acide sulfurique (1M, 0.1M et 0.01M) sur la cinétique du Cu-Zn 38, le comportement du Cu-Zn 38 en milieu  $H_2SO_4$  0.1M à différentes durées d'immersion, ainsi, l'influence de concentration massique de zinc sur les laitons binaire. Nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et méthodes de caractérisation de surface (MEB, DRX). Tous les résultats obtenus après les essais expérimentaux sont présentés sous forme de graphes et des tableaux puis discutés.

### I. Etude électrochimique cuivre pur en milieu $H_2SO_4$ 0.1M

#### I.1. Potentiel du Circuit Ouvert

Avant d'étudier le comportement du cuivre en milieu acide sulfurique 0.1M, il est intéressant de suivre son évolution au cours du temps au potentiel à circuit ouvert (son potentiel de corrosion). La valeur de ce potentiel est fixée par les réactions qui se déroulent à la surface du métal, donc son évolution peut être un indicateur bien qu'indirecte des phénomènes se développant à cette surface. Cette évolution est représentée par la figure III.1.

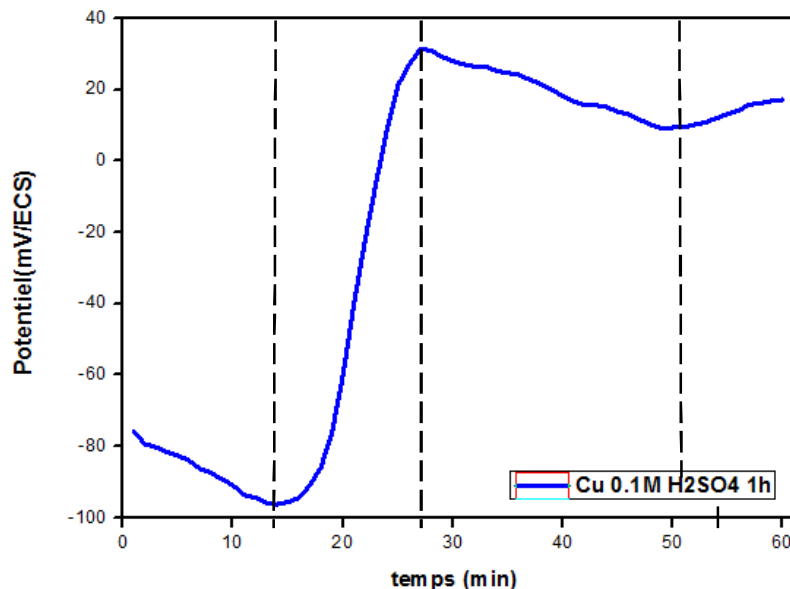


Figure III.1 : Evolution d' $E_{corr}$  du Cu dans  $H_2SO_4$  0.1M

Le potentiel à circuit ouvert du Cu a été suivi pendant 1 heure d'immersion en milieu  $H_2SO_4$  0.1M. Nous avons constaté que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives pendant les 15 premières minutes, il s'agit d'une dissolution continue de cuivre par suite de dégradation d'un film d'oxyde naturel présent à la surface du métal. Par suite de formation de produits de corrosion adhérents à la surface du substrat, ces derniers tendent à former un film ; en conséquence le potentiel s'anoblit et monte brusquement. Probablement le film formé est constitué d'oxydes cuivriques et cuivreux respectivement  $CuO$  et  $Cu_2O$ .

Au-delà de 27 minutes, le potentiel baisse légèrement. Cette diminution généralement indique soit l'arrachement de film protecteur (instable) soit la porosité de ce film (non adhérent et non compact). Au-delà de 52 minutes, le potentiel tend vers des valeurs positives pour le stabiliser à une valeur de l'ordre de 17.19 mV/ECS après une heure d'immersion. Cette évolution est due soit à ré-passivation de surface soit au colmatage des pores par les produits de corrosion.

### I.2. Courbe de polarisation

La figure (III.2) relative au comportement du cuivre caractérise la courbe de polarisation obtenue dans une solution d'acide sulfurique 0.1M. La courbe potentiocinétique est tracée après la stabilité du potentiel libre de corrosion dans un domaine de balayage compris entre -300 et 300 (mV/ECS). La vitesse de balayage en potentiel à été fixée à 0.5 mV/sec.

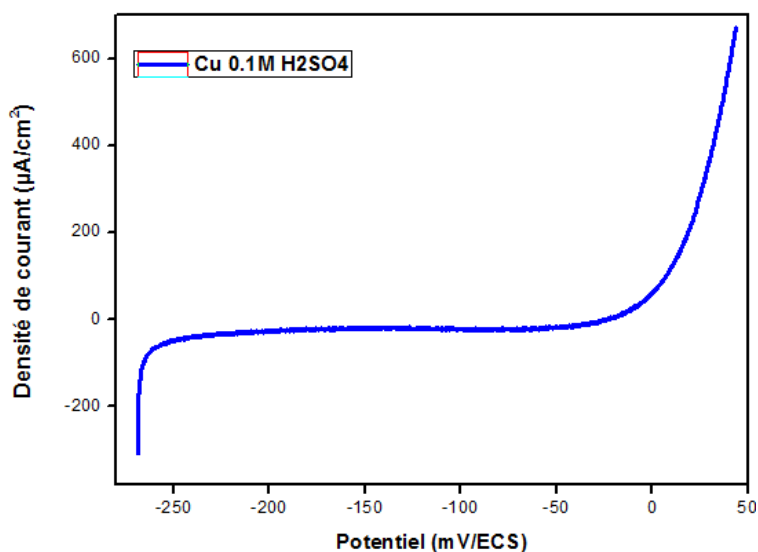
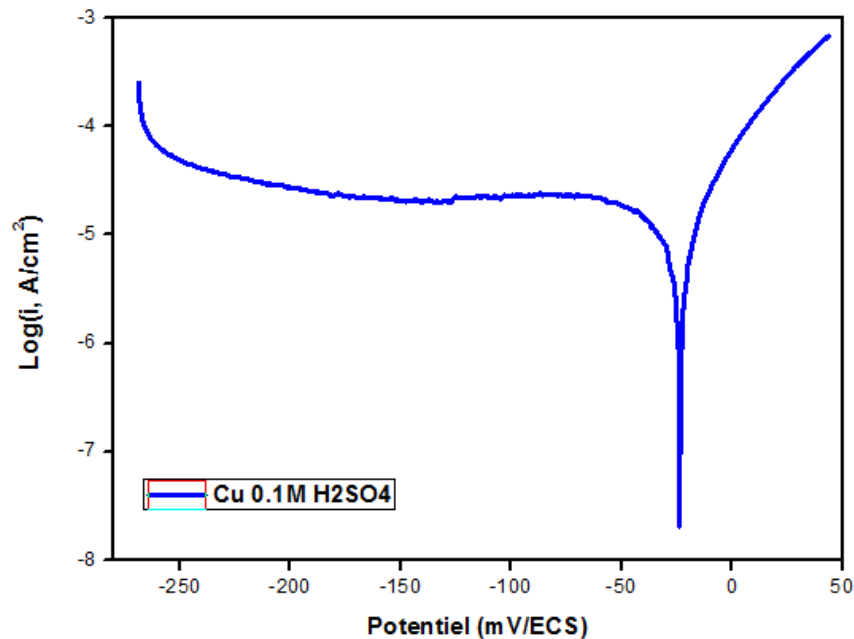


Figure III.2 : Courbe de polarisation(E-i) du Cu dans  $H_2SO_4$  0.1M après 1h d'immersion.

L'allure générale de la courbe de polarisation permet de constater la présence des domaines cathodique et anodique avec un palier de passivation. Le film passif est presque complètement dissout et la corrosion par piqure se manifeste au potentiel de rupture  $E_r$ .

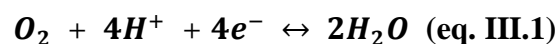
La courbe obtenue montre que le comportement électrochimique du cuivre est fortement influencé par l'agressivité de l'acide sulfurique. Le plateau observé dans le domaine cathodique est attribué à la réduction d' $O_2$  dissous dans la solution électrolytique.

Dans le domaine anodique, nous assistons à une augmentation brutale de la densité de courant observable au potentiel de piquation. La présence du domaine de passivation, indique que le matériau est protégé, dans une étroite gamme de potentiel  $[E_{cor}, E_r]$ , par le film passif, cela montre que le cuivre est fortement sensible à la corrosion par piqure dans  $H_2SO_4$ .

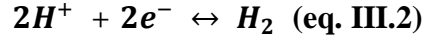


**Figure III.3 :** Courbe de polarisation(E-Log i) du Cu en  $H_2SO_4$  0.1M après 1h d'immersion.

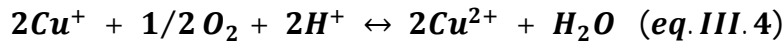
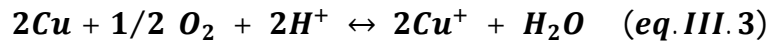
Lorsque la polarisation démarre à environ -269 mV/ECS vers des valeurs plus électropositives, nous observons un palier de courant pour un potentiel inférieur à environ -50 mV/ECS. Ce palier de courant correspondant bien au courant limite de la réaction de réduction de l'oxygène dissous selon Scendo (III.1) [01] :



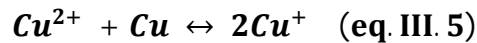
Au-delà de ce potentiel, le courant croit(en valeur absolue presque linéairement avec le potentiel dans le plan semi logarithmique. Le courant de ce processus correspondant alors au dégagement d'hydrogène [02].



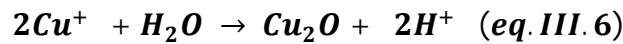
Pour le domaine anodique, le courant augmente rapidement au-delà -23.6 mV. Cet accroissement de courant apparait à un potentiel plus positif. La corrosion de cuivre dans les milieux acide a été étudiée par Scendo [01]. Cette corrosion commencé par l'oxygène et développe selon deux étapes :



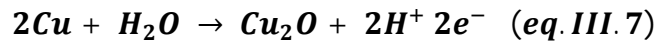
Les ions Cu(II) peuvent rehausser en outre le processus de corrosion [01]:



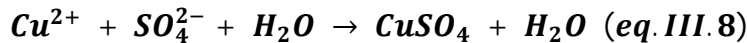
La cuprite est formée selon deux sortes :



Ou



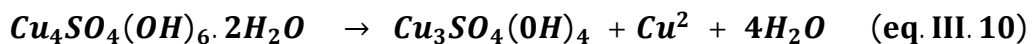
La formation de  $CuSO_4$  en présence d'ions  $SO_4^{2-}$  :



En suite la formation la Langite,  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$  selon la réaction [03, 04]:



La forte acidité de l'électrolyte (pH < 3,6), nécessite la transformation de Langite en Antlérîte,  $Cu_3SO_4(OH)_4$  selon la réaction [04-07] :



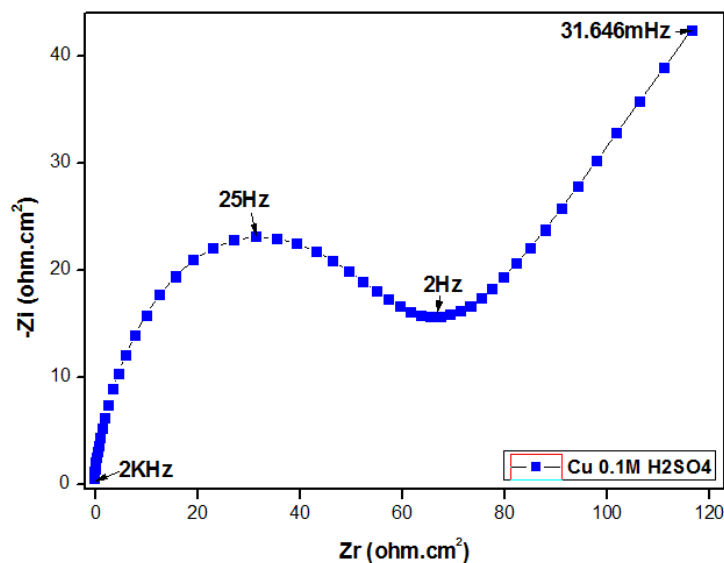
Par conséquent, la composition du film des produits de corrosion peut contenir cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ; Sulfate de cuivre,  $\text{CuSO}_4$  ; Langite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; Antlérîte,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  et autre composés chimiques compliqués. Dans le tableau III.1, nous avons donné les valeurs des paramètres électrochimiques du cuivre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M.

**Tableau III.1:** Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation de Cu dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M après 1h d’immersion.

Résultats milieu	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{(i=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ (μm/an)	$E_r$ (mV)	Palier de passivation (mV)
0. 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	-269	-695	-23.6	18.1723	212.5	-16.56	7.04

### I.3. Spectroscopie d’impédance électrochimique du cuivre en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M

Le spectre d’impédance d’une électrode de cuivre dans la solution d’acide sulfurique 0.1M a été obtenu après une heure d’immersion à circuit ouvert pour assurer la stabilité du système. Les mesures ont été réalisées sous régulation du potentiel à  $E_{cor}$  déterminé juste avant le début de l’expérience. A  $E_{cor}$  une perturbation sinusoïdale de 10mV a été superposée. Le domaine de fréquence utilisé est de 10 kHz à 10 mHz en raison de 10 points par décade. Les résultats obtenus dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M sont illustrés en représentation de Nyquist sur la figure III.4 et en représentation de bode sur la figure III.6

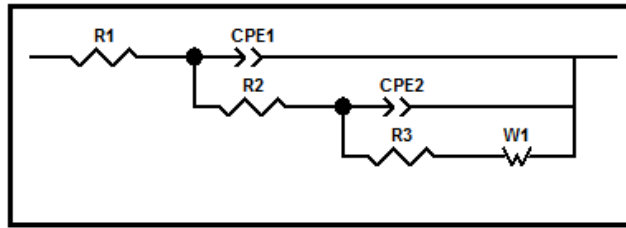


**Figure III.4:** Diagrammes de Nyquist du Cu dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M à 1h d’immersion.

A partir du diagramme de Nyquist, deux boucles capacitives apparaissent, la première à hautes fréquences caractéristique de la formation d'une couche poreuse constituée d'un mélange d'oxydes de cuivre. Aux basses fréquences, apparitions d'une droite, qui montre clairement la phénomène de diffusion (figure III.5).

A notre avis, nous assistons à trois constantes de temps, deux attribuées aux hautes et moyennes fréquences ; la troisième caractéristique de la diffusion. Les deux premières boucles n'apparaissent pas sur le diagramme de Nyquist, mais sur celui de bode sont visibles (figure III.6)

La figure III.5 montre le circuit électrique équivalent utilisé.



**Figure III.5** : Schéma de circuits électrique équivalent de Cu à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M utilisé.

C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (III.11), que nous rendons compte des inhomogénéités de surface [08] associée à la dissolution de cuivre.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (eq. III. 11)$$

$Z_{CPE}$  : Élément à phase constante;  $C$  : Capacité;  $j$  : Nombre complexe;

$\omega$  : Pulsation;  $\alpha$  : Le coefficient de déphasage.

Le CPE devient la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

$$Z_{dc} = \frac{-j}{C\omega} \quad (eq. III. 12)$$

$Z_{dc}$  : Capacité double couche.

$R_1$  : Resistance d'électrolyte;

$CPE_1$  : et aussi le CPE qui a exprime la capacité faradique représentant les processus redox impliquant les produits de corrosion superficielle ( $C_f$ ) ;

$R_2$  ( $R_f$ ) : résistance faradique associée à  $CPE_1$  ;

$CPE_2$  : est l'élément de la phase constant(CPE) cela a exprimé la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) ;

$R_3$  ( $R_{tc}$ ) : résistance de Transfer de charge ;

CPE : expliqué par l'inhomogénéité de la surface (relation III.10) ;

$\alpha_1, \alpha_2$  : Coefficient représentant l'allure aplatie du diagramme dans le plan de Nyquist.

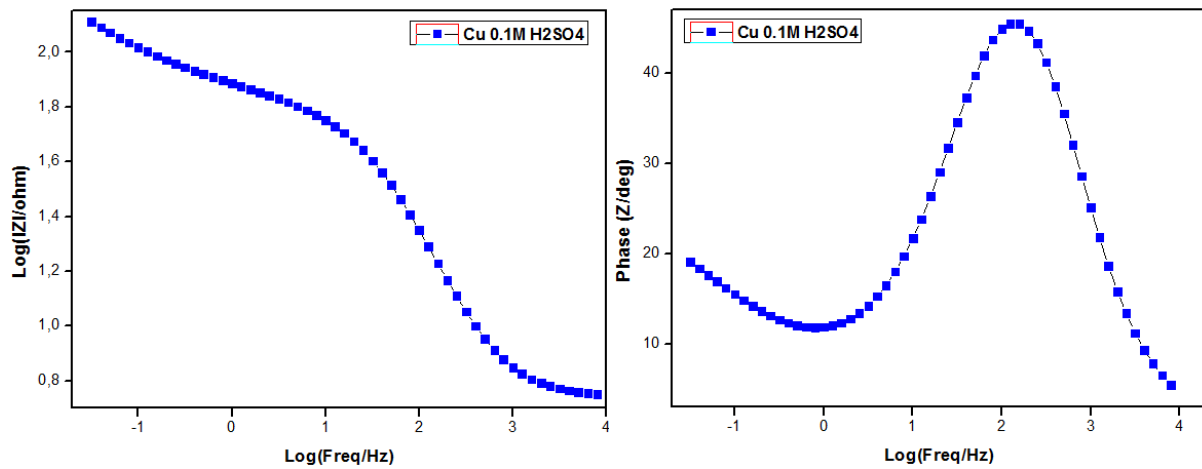
W : La diffusion de werburg.

**Tableau III.2 :** Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour Cu à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.

Milieux	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE <sub>1</sub> (F)	$\alpha_1$	R <sub>2</sub> (ohm)	CPE <sub>2</sub> (F)	$\alpha_2$	R <sub>3</sub> (ohm)	W (Ohm.s <sup>-1/2</sup> )
<b>Cu 0.01M H2SO4</b>	3,025	4,09 E-3	0,146	2,605	0,1605 E-3	0,858 4	108,2	38,22

La valeur de CPE<sub>1</sub> est directement liée à la quantité d'électricité accumulée à la surface du cuivre sous forme de produit de corrosion disponibles au processus de corrosion.

De plus, La réactivité de surface est plus étroitement corrélée aux grandeurs résistives présentes à l'interface métal-électrode. C'est-à-dire la réactivité de surface s'agrandir avec l'abaissement de la résistance de polarisation  $R_P$  (= R<sub>1</sub>+ R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub>).



**Figure III.6:** Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour le Cu après 1h d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. (Représentation du Phase et Module en fonction de la Fréquence)

Sur le diagramme de bode (figure III.6), d'après la représentation du module, une région résistive à haute fréquence a été observée et une région capacitive à la fréquence intermédiaire, avec l'apparition de phénomène de diffusion à basses fréquences (ligne oblique).

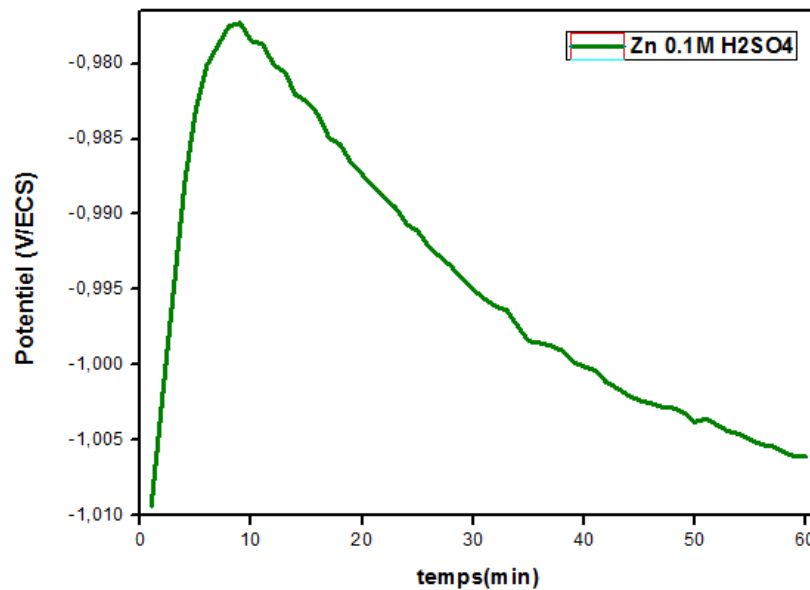
D'après la representation de phase, deux constantes de temps sont détectées, ce comportement révèle la présence de deux contributions différentes, l'une est associéé au

phénomènes de transfert de charge et l'autre au phénomène redox accompagné du phénomène de diffusion.

## **II. Etude électrochimique zinc pur en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M**

### **II.1. Potentiel à Circuit Ouvert**

Le potentiel à circuit ouvert a été suivi pendant 1 heure d'immersion en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M, pour mettre en évidence le comportement à la corrosion du zinc (figure III.7)

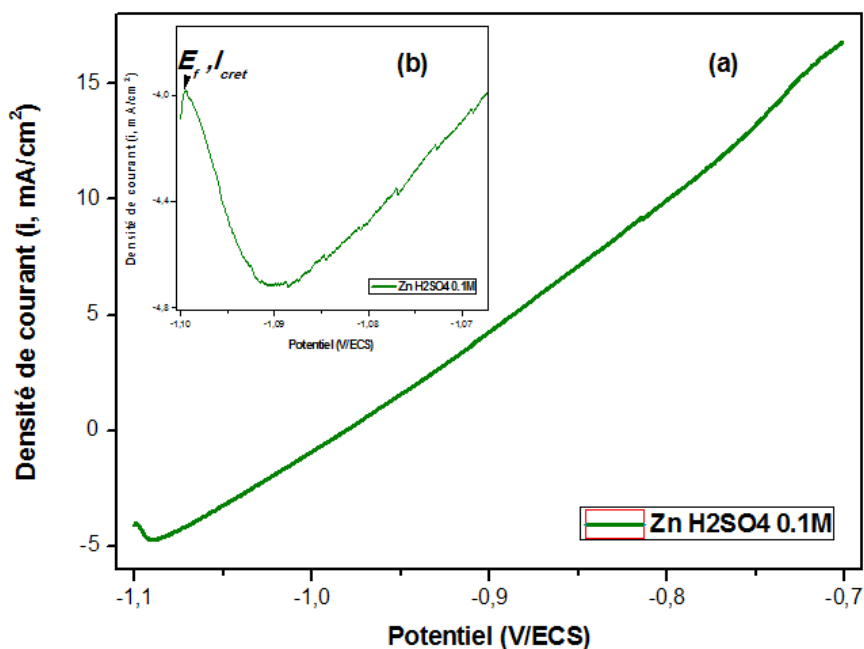


**Figure III.7** : Evolution de  $E_{corr}$  du Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

Nous avons constaté l'évolution du potentiel libre, tout d'abord une augmentation relativement marquée du potentiel pendant les 10 premières minutes d'immersion, cette dernière peut être liée à la présence d'un film d'oxydes sur la surface de zinc. Au-delà de ce potentiel, nous notons une chute progressive, laquelle serait probablement attribuée à la détérioration de ce film à cause du fort dégagement d'hydrogène suivi par la dissolution de zinc pour atteindre un potentiel quasi stationnaire de l'ordre de **(-1. 006 V)**.

### **II.2. Courbe de polarisation**

La figure III.8 relative au comportement du zinc caractérise la courbe de polarisation obtenue dans une solution d'acide sulfurique 0.1M. Cette courbe potentiocinétique est tracée après la stabilité du potentiel libre de corrosion dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -1100 et 700 (mV/ECS) et avec une vitesse de balayage 0.5mV/ sec.



**Figure III.8 :** Courbe de polarisation(E-i) du Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après 1h d’immersion

(Le cadre inséré représente l’élargissement de l’échelle dans la partie (-1.1V à 1.05V)).

Le zinc, étant un métal moins noble et moins passivable que le cuivre, il s’oxyde à des potentiels plus négatifs. La courbe de polarisation de zinc dans le milieu d’acide sulfurique 0.1M présente, dans un premier temps, une faible augmentation de la densité de courant jusqu’à atteindre la densité de courant critique  $I_{crit}$ , à laquelle correspond le potentiel de Flade  $E_F$ . Pour des potentiels supérieurs à  $E_F$ , le courant décroît rapidement jusqu’à une valeur de l’ordre de  $-4.7\text{mA/cm}^2$ .

Cette variation en densité de courant dans la zone cathodique, augmentation et diminution puis augmentation, peut être liée à phénomène de préexistence d’impuretés ou de corps étrangers qui s’accrochent mal à la surface de substrat, ils se détachent puis reviennent recollent l’augmentation significative de la densité de courant, signifie que la surface est mise à une autrement dit, le dégagement d’hydrogène provoque un décapage de la surface métallique en zone cathodique suivi d’une oxydation( attaque corrosive) en zone anodique.

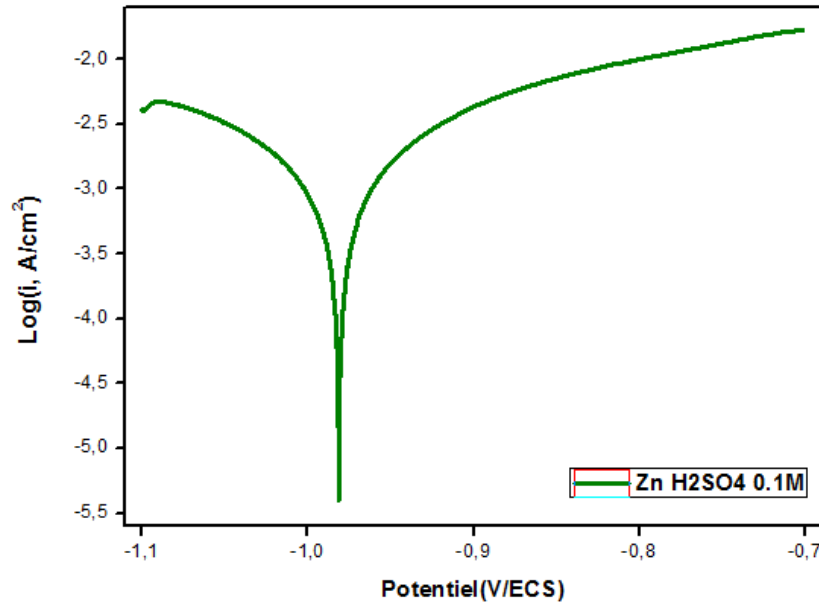
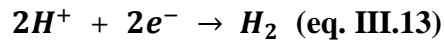
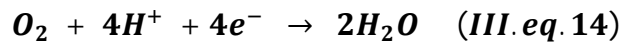


Figure III.9 : Courbe de polarisation(E-Log i) du zinc dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après 1h d’immersion.

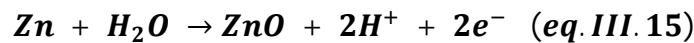
Lors de polarisation cathodique, au-delà de pic d’activation, la densité du courant décroît presque linéairement avec l’accroissement de potentiel. Le courant de ce processus correspond alors au dégagement d’hydrogène selon Tromans [02].



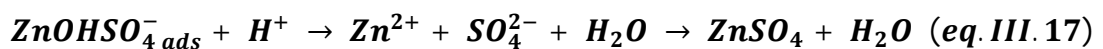
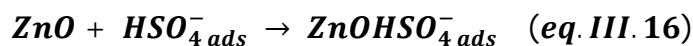
De plus, nous constatons que le domaine cathodique est caractérisé par le processus de transfert de charge, il peut être attribué à la concentration d’acide sulfurique et à la mobilité de l’ion H<sup>+</sup>, qui cache la contribution, de la cinétique globale de la réaction cathodique de l’oxygène [10].



Dans la partie anodique, le courant croît progressivement traduisant ainsi la dissolution de zinc selon la réaction [11] :



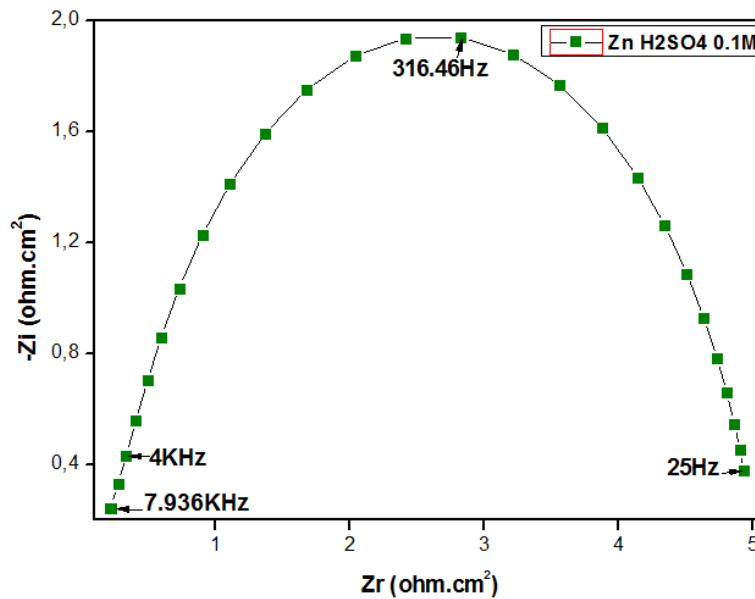
En suite la formation de ZnSO<sub>4</sub> selon la réaction [12, 13] :



**Tableau III.3:** Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques à partir de la courbe de polarisation de zinc dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.

Résultats Milieu	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{(i=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ (mm/an)	$E_r$ (mV)
<b>0. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-1100	-4.499	-981	1.3541	15.83	-981

### II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique de zinc en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M



**Figure III.10:** Diagramme de Nyquist du Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après 1h d'immersion.

La réponse du système aux variations de fréquences imposées, ayant deux boucles capacitatives mal séparées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui met en jeu différentes contributions correspondant aux diverses gammes de fréquence. Ainsi, le circuit envisagé tient compte, aux hautes fréquences, d'une part, de la résistance de l'électrolyte R<sub>1</sub> et, d'autre part, de l'impédance faradique qui englobe la résistance de transfert de charge R<sub>2</sub> et la capacité de double couche C<sub>d</sub>.

Aux fréquences intermédiaires, la boucle capacitive observée est attribuée à la dissolution de la matrice métallique et à la formation du film des produits de corrosion.

Il faut tenir compte d'une déviation, généralement rencontrée dans le cas d'une hétérogénéité de surface [14] ou d'une porosité de l'interface entre la matrice métallique et la

solution. Le circuit électrique équivalent qui a donné le meilleur ajustement avec la courbe expérimentale est représenté sur la figure(III.11)

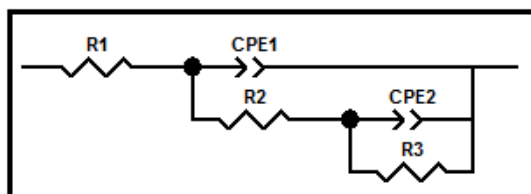


Figure III.11 : Schéma du circuit électrique équivalent de Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.

Milieux	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE <sub>1</sub> (F)	α <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> (ohm)	CPE <sub>2</sub> (F)	α <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> (ohm)
Zn 0.01M H2SO4	8,164	0,44 E-3	0,907 6	0,06883 E- 3	0,2164 E-3	0,9393	4,977

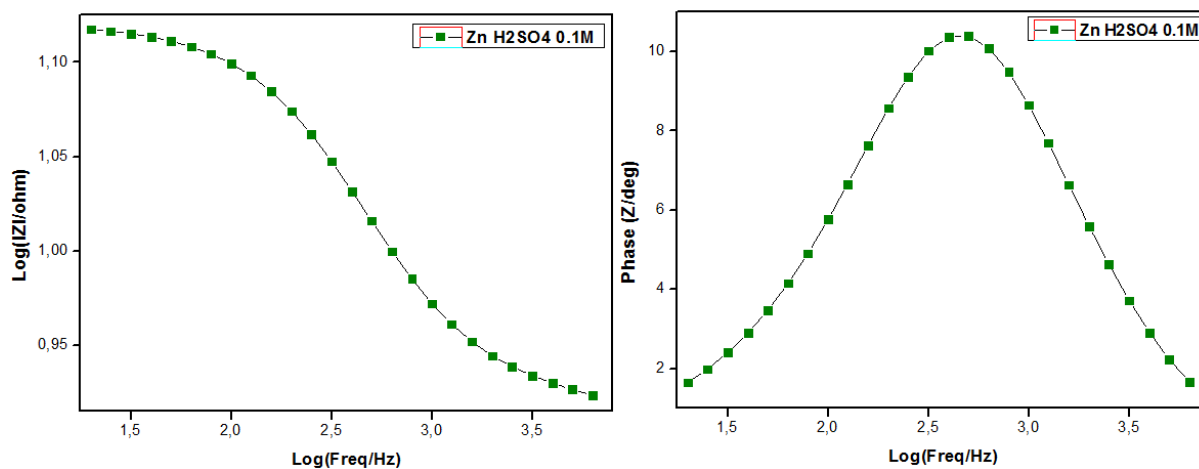


Figure III.12: Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Zn après 1h d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. (Représentation de Phase et Module en fonction de la Fréquence).

Le diagramme de Bode, présentation de module permet de mettre en évidence l'existence de deux constantes de temps. La boucle basse fréquence n'est pas claire (ligne horizontale) avec une faible résistance de polarisation. En représentation de phase, le maximum de la phase limite de façon très importante traduit la sensibilité du zinc par l'attaque par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

III. Etude électrochimique de l'alliage binaire Cu- Zn 38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M

III.1. Potentiel à Circuit Ouvert

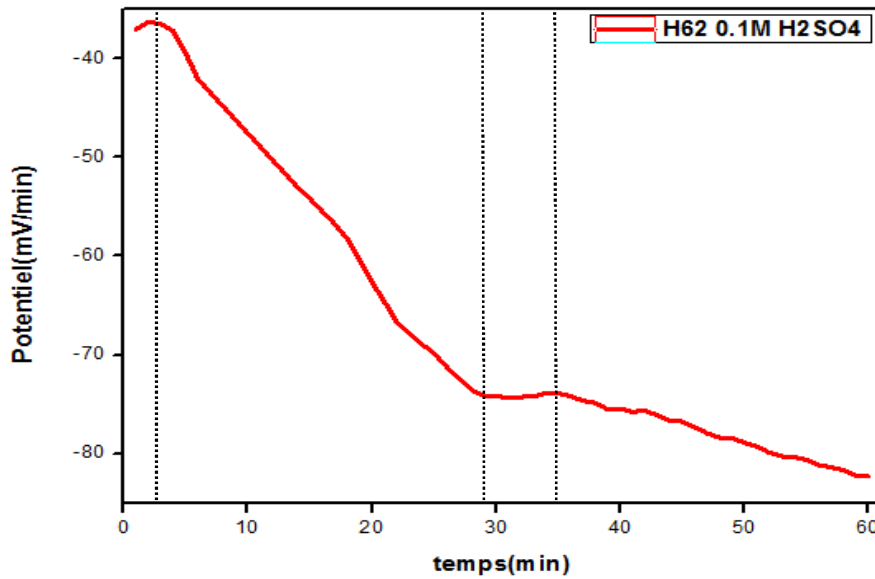


Figure III.13 : Evolution d'E<sub>corr</sub> du Cu- Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

Selon l'allure de courbe (Figure III.13), nous observons un anoblissement du potentiel au cours des premières minutes, cela signifie l'existence d'impuretés ou de corps étrangers ou la préexistence d'un film mal adhérent. Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électronégatives. Cette dégradation provoque un changement de l'état de surface, entraînant une faible évolution du potentiel vers des valeurs positives.

Entre 30 jusqu'à 35 minutes, nous assistons à une stabilité temporelle du potentiel qui peut s'expliquer par, probablement un dépôt de produits d'oxydation ayant une faible durée de vie ou mal adhérents à la surface métallique, ils se détachent et le potentiel continue à baisser. Le potentiel évolue ensuite vers un état quasi stationnaire de l'ordre de -82.31mV/ECS après une heure d'immersion.

III.2. Courbe de polarisation

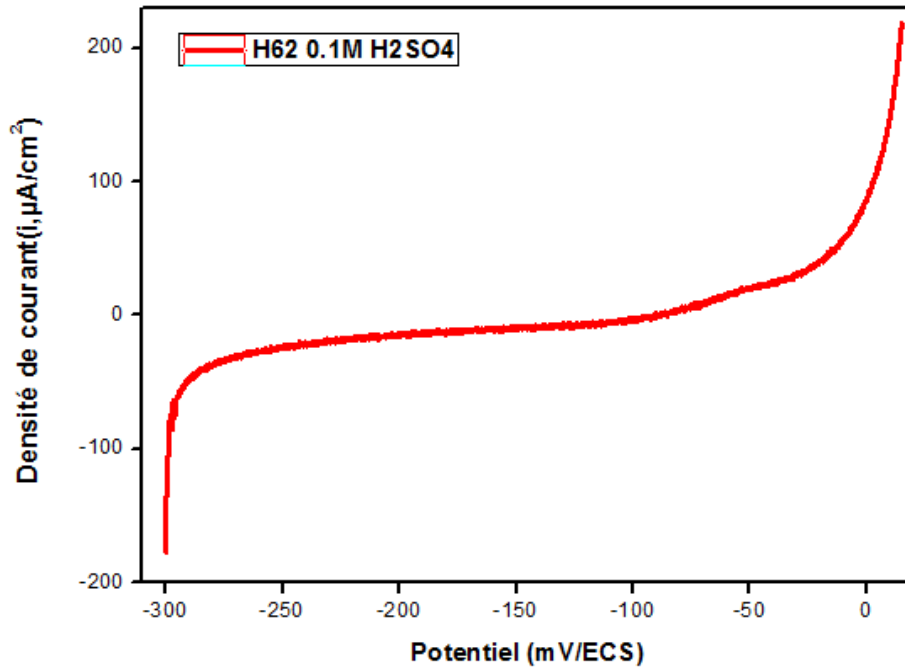


Figure III.14 : Courbe de polarisation(E-i) du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après 1h d’immersion.

La courbe de polarisation (E-i) dans la solution électrolytique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M est caractérisées par :

- Un pseudo plateau observé dans le domaine cathodique qui est attribué à la réduction d’O<sub>2</sub> dissous dans la solution électrolytique ;
- Un domaine de passivité caractérisé par un palier entre E<sub>cor</sub> et E<sub>r</sub>, qui témoigne de l’existence d’un film protecteur équivalent à une densité du courant quasiment nulle ;
- Un domaine de rupture de la passivation au-delà de E<sub>r</sub> correspondant à une augmentation brusque de la densité de courant suite à la formation des piqures et à la détérioration du film. La destruction du film revient à la présence des ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

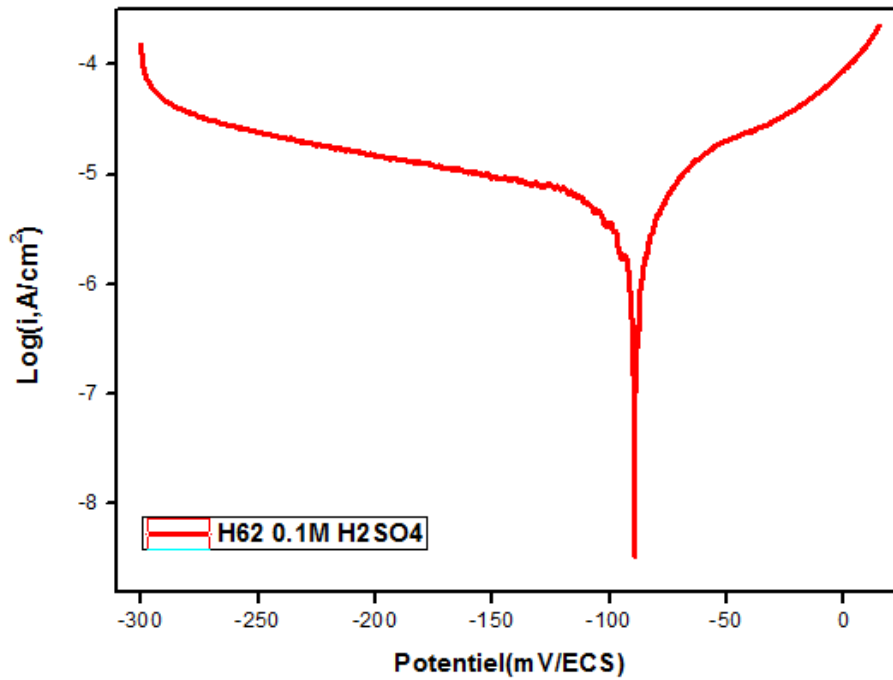
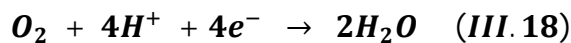


Figure III.15 : Courbe de polarisation(E-Log i) du Cu-38 Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après 1h d’immersion.

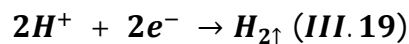
Les mécanismes réactionnels effectués de Cu-Zn 38 dans la solution d’H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M sont :

- *Domaine cathodique*

Dans le domaine cathodique, on note un palier de courant correspondant bien au courant limite par diffusion de la réaction de réduction de l’oxygène dissous sans agitation hydrodynamique selon l’équation:



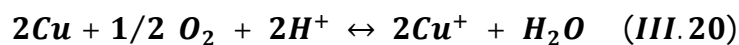
De plus, quand le courant croit(en valeur absolue) presque linéairement avec le potentiel dans le plan semi- logarithmique. Le courant de ce processus correspond alors au dégagement d’hydrogène [02].



- *Domaine anodique*

Dans le domaine anodique, la dissolution des alliages Cu-Zn 38 en solution d’H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engendre les étapes suivantes:

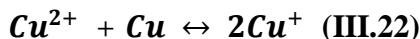
- La dissolution de l’alliage **Cu-Zn** est accompagnée d’une rapide formation de l’ion cuivreux (Cu<sup>+</sup>) [15, 16].



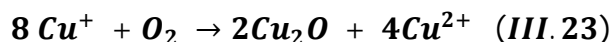
- Le film formé à base de **Cu(I)** est instable et se transforme en **Cu(II)** plus stable avec une déposition du **Cu** à la surface de l'alliage [16-18].



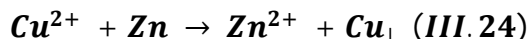
- Les ions **Cu(II)** peuvent rehausser en outre le processus de corrosion [01] :



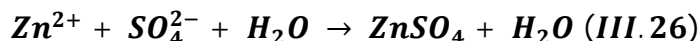
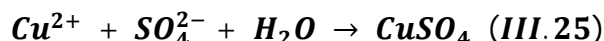
- Cette réaction (III.22) est favorisée en présence d'oxygène et conduit à la formation d'oxyde cuivreux (**Cu<sub>2</sub>O**) [17].



- La présence de **Cu<sub>2</sub>O** est responsable à la fois de la passivité de l'alliage et du déplacement de la réaction (III.23) [16-20] :



- La formation de sulfate de cuivre et sulfate de zinc selon les réactions :



- La ré-déposition du **Cu**, **CuSO<sub>4</sub>** et **ZnSO<sub>4</sub>** et autres produits plus complexes conduit au couplage galvanique, avec augmentation du nombre de défauts de surface et provoque une augmentation de la vitesse de corrosion.

**Tableau III.5:** Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de courbe de polarisation de Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.

Résultats Milieu	<i>E<sub>dép</sub></i> (mV)	<i>I<sub>dép</sub></i> (μA /cm <sup>2</sup> )	<i>E<sub>(i=0)</sub></i> (mV)	<i>I<sub>cor</sub></i> (μA/cm <sup>2</sup> )	<i>V<sub>cor</sub></i> (μm/an)	<i>E<sub>r</sub></i> (mV)	Palier passivation (mV)
<b>0. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-300	188.156	-87.4	7.6654	89.65	-83.32	4.08

III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

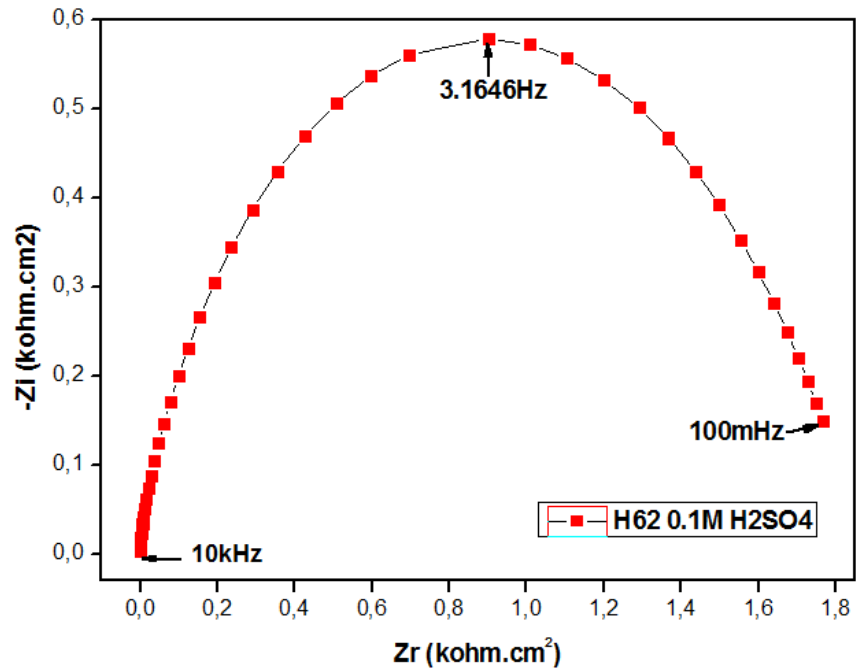


Figure III.16: Diagramme de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion.

La figure III.16 montre le diagramme de Nyquist de l'alliage Cu-38 Zn, élaboré dans la solution électrolytique d'acide sulfurique 0.1M, ayant la forme d'un demi-cercle, plus au moins aplatie qui peut être attribuée à la dissolution de laiton. Le diagramme de Nyquist est composé d'une seule boucle capacitive clairement visible, mais deux constantes de temps sous forme de boucle capacitive sont nécessaires pour reproduire correctement le spectre obtenu.

Nous pouvons dire que l'absence du processus de diffusion qui se manifeste au cuivre pur entraîne par le colmatage des pores du film de produits de corrosion de cuivre par les oxydes de zinc et les sulfates de zinc. La figure III.17 montre le circuit électrique équivalent utilisé.

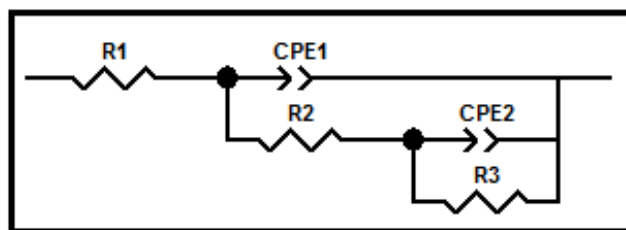
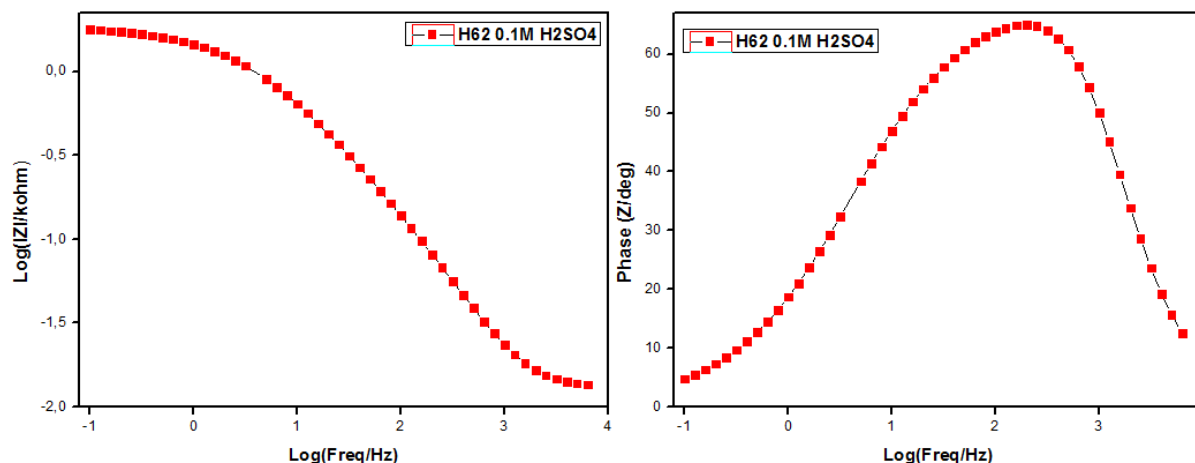


Figure III.17 : Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

**Tableau III.6 :** Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour Cu-38 Zn à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.

Milieux	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE <sub>1</sub> (F)	α <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> (ohm)	CPE <sub>2</sub> (F)	α <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> (ohm)
0. 1M	13,18	8,493E-6	1	127,1	78,48E-6	0,62	1 748



**Figure III.118:** Diagrammes d'impédance dans le plan de Bode obtenus pour le Cu-Zn 38 après 1h d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).

Le tracé de l'impédance électrochimique en coordonnées de Bode met en évidence la présence de deux constantes de temps plus ou moins bien définies. La représentation de la phase confirme l'effet protecteur de film passif.

IV. l'effet de quelques paramètres expérimentaux sur le comportement de l'alliage binaire Cu-Zn 38

IV.1. L'effet de pH d'acide sulfurique

IV.1.1. Potentiel à Circuit Ouvert

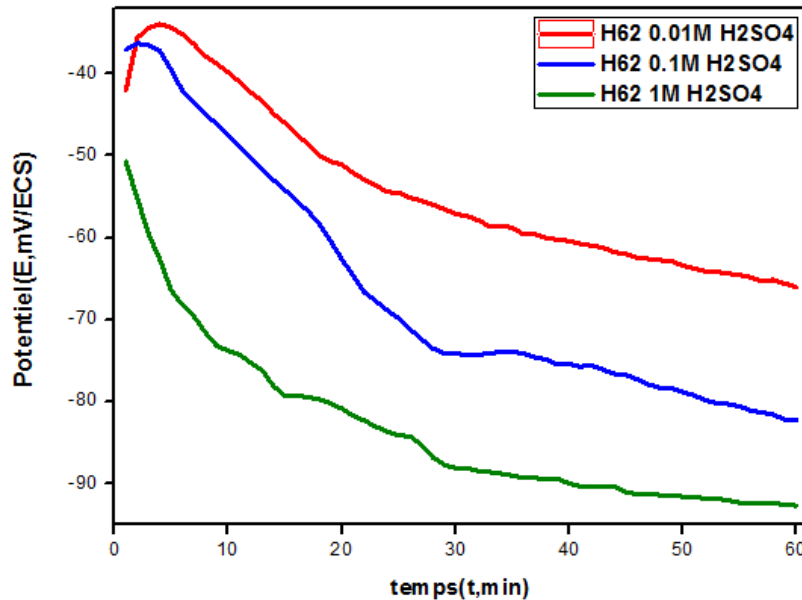


Figure III.19 : Evolution de  $E_{corr}$  de Cu-Zn 38 dans  $H_2SO_4$  à différentes concentrations.

Selon l'allure des courbes (Figure III.19), pour la même période d'immersion, nous constatons que l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique induit la réduction des valeurs de potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Le tableau III.7).

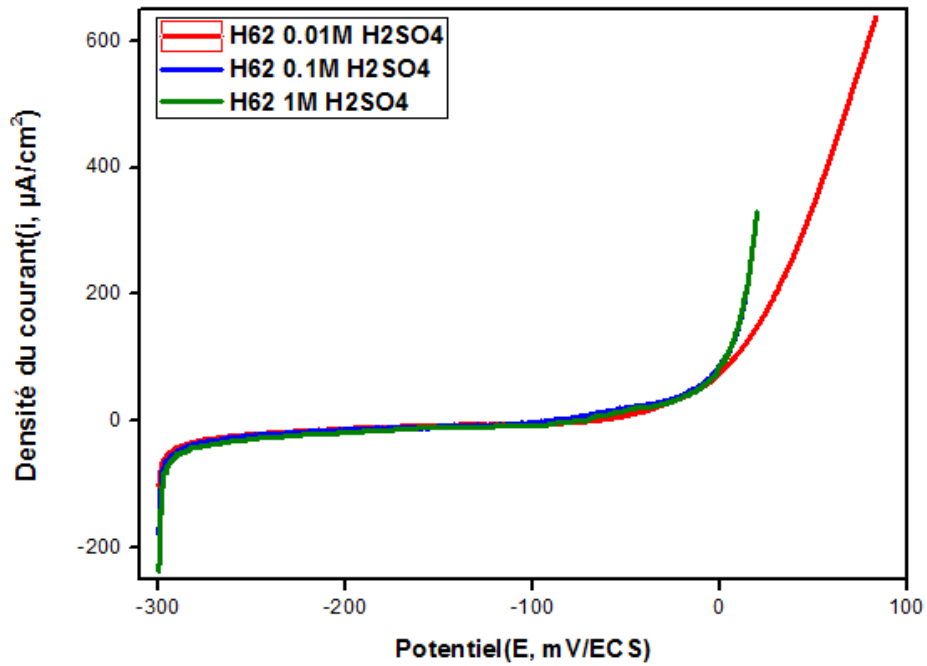
L'évolution du potentiel de l'alliage cuivre zinc 38 à 0.01M est proche de celle à 0.1M d' $H_2SO_4$ . Un anoblissement du potentiel, cela signifie que sur la surface métallique se forme une couche protectrice spontanée. Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électronégatives ; il s'agit de la rupture de la couche passive formée. Le potentiel évolue ensuite vers un état quasi stationnaire à des valeurs plus électronégatives ce qui caractérise un phénomène de corrosion par piqure.

D'autre part, selon l'allure d'H62 à 1M d' $H_2SO_4$ , nous notons une diminution du potentiel avec le temps d'immersion pour atteindre après une heure d'immersion, une valeur quasi stationnaire. L'abaissement du potentiel signifie l'absence de film d'oxyde naturel présent à la surface du métal d'une part, et la dissolution continue de l'alliage Cu-38 Zn jusqu'à la stabilité relative.

**Le tableau III.7 :** Valeurs du potentiel d'abandon et potentiel à l'immersion du laiton binaire H62 à différentes concentrations d'acide sulfurique.

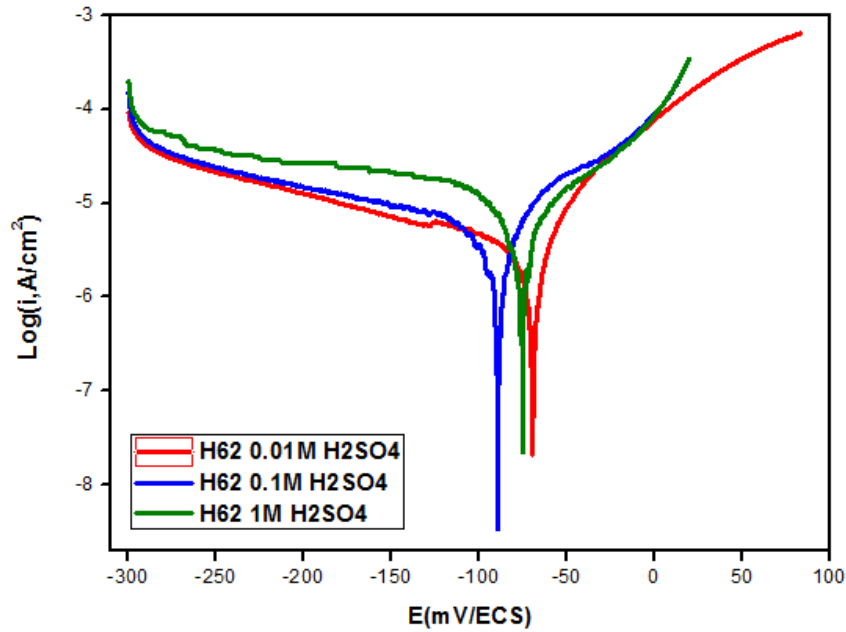
Concentration d' H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01M	0.1M	1M
Potentiel d'immersion (mV)	-42	-37.06	-50.75
Potentiel d'abandon (mV)	-66.06	-82.31	-92.75

#### IV.1.2. Courbe de polarisation



**Figure III.20 :** Courbes de polarisation(E-i) du Cu-38 Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à différentes concentrations après 1h d'immersion.

La figure (III.20) montre les tracés potentiodynamiques obtenus dans la solution électrolytique d'acide sulfurique. Les trois courbes de polarisation présentent un pseudo plateau de « passivation » suivi par une forte augmentation de densités de courants anodiques, qui prédit une attaque par piqûres de la surface.



**Figure III.21 :** Courbes de polarisations (E-Log i) du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différents concentrations après 1h d’immersion.

Lorsque la polarisation démarre à environ -300 mV vers des valeurs plus électropositives. Nous notons, pour les différentes concentrations (0.01, 0.1 et 1M) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> les valeurs de potentiel de corrosion qui sont plus négatives. D’ailleurs de 0.01M, 0.1M, les valeurs d’E<sub>Corr</sub> nul respectivement (-69.3, -87.4). Ce potentiel n’a pas une évolution progressive, car entre 0.1M et 1M, il s’anoblit. Cette concentration est très visible sur la figure III.21. De plus, nous observons une réduction de palier de passivation suivie d’un agrandissement au cours du développement de l’acidité de l’électrolyte. Au contraire, les densités de courant de corrosion et les vitesses de corrosion présentent une augmentation suivie d’une diminution avec l’augmentation de la concentration d’acide sulfurique.

**Tableau III.8:** Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de courbe de polarisation de Cu-38 Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après une heure d’immersion.

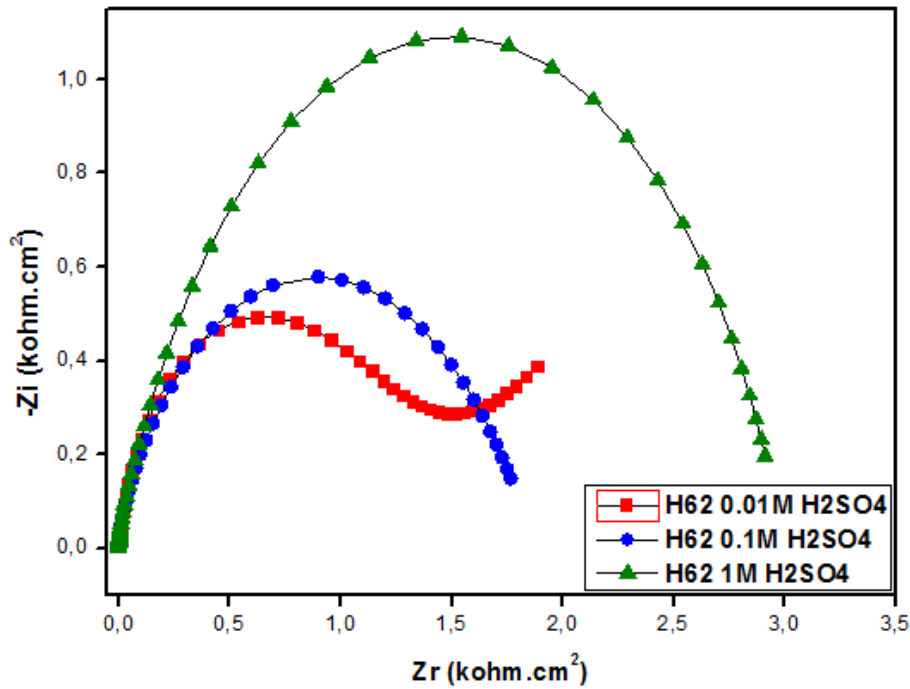
Résultats Milieu	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ ( $\mu A$ / $cm^2$ )	$E_{(i=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{cor}$ ( $\mu m/an$ )	$E_r$ (mV)	Palier de passivation (mV)
0.01M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-300	-79.4063	-69.3	6.7592	79.05	-65.09	4.21
0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-300	188.156	-87.4	7.6654	89.65	-83.32	4.08
1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-300	-185.68	-75.4	6.2164	72.7	-70.25	5.15

Nous déduisons, qu'à 1 M d' H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nous obtenons des résultats optimaux pour la densité de courant de corrosion et le palier de passivation.

#### IV.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.22 montre les diagrammes d'impédance de l'alliage Cu-38 Zn, tracés dans la solution d'acide sulfurique à différentes concentrations ont été obtenus après une heure d'immersion a circuit ouvert pour. Les mesures ont été réalisées sous régulation du potentiel à  $E_{cor}$  déterminé juste avant le début de l'expérience. A  $E_{cor}$  une perturbation sinusoïdale de 10mV a été superposée. Le domaine de fréquences utilisé est de 10 kHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade.

Les résultats obtenus aux concentrations (0.01M, 0.1M et 1M) sont illustrés en représentation de Nyquist sur figure III.22 et en représentation de bode sur La figure III.24.



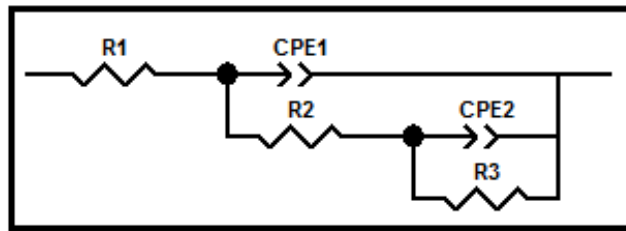
**Figure III.22:** Diagrammes de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentrations après une 1h d'immersion.

L'augmentation de concentration conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie caractérisant la formation d'une couche protectrice.

Les formes des diagrammes de Nyquist sont assez similaires pour les hautes et intermédiaires fréquences. Tandis qu'à 0.01M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'arc de cercle aux hautes fréquences suivi d'une droite aux basses fréquences caractéristique du processus de diffusion.

Les diagrammes de Nyquist sont composés d'une seule boucle capacitive qu'est clairement visible, mais deux constantes de temps sous forme de boucle capacitive sont nécessaires pour reproduire correctement les spectres obtenus.

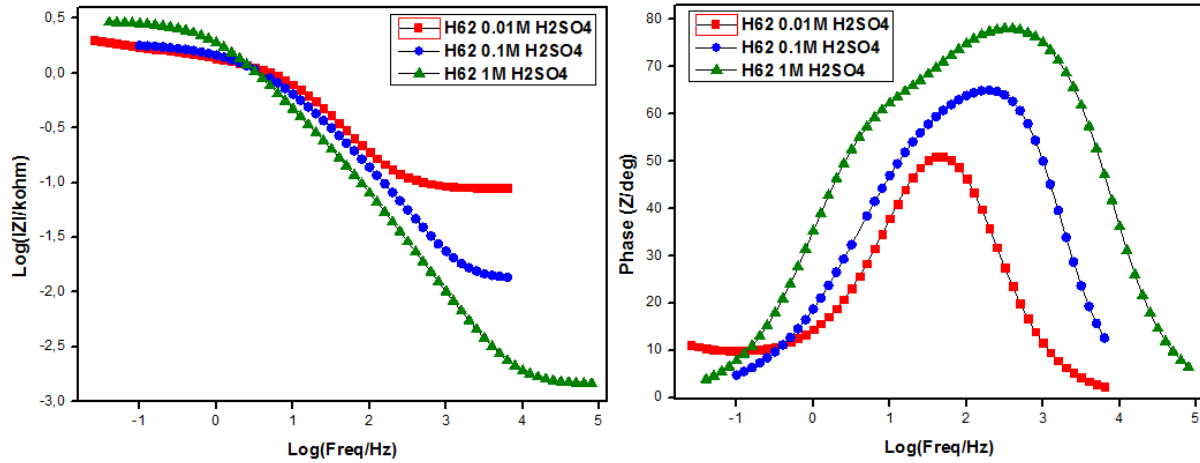
Nous pouvons supposer que l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique conduit à l'augmentation de la résistance de polarisation qui induit à diminuer ainsi la réactivité de la surface de l'alliage. Tandis qu'à 0.01M la diffusion des ions de sulfates  $SO_4^{2-}$  à travers le film passif entraîne l'augmentation de la réactivité de la surface. Cela être, confirmé par l'augmentation de la densité de courant de corrosion (figure III.21). Le circuit électrique équivalent qui a donné le meilleur ajustement, à haute fréquences, avec les courbes expérimentales est représenté sur la figure III.23.



**Figure III.23** : Schéma du circuit électrique équivalent, du Cu-38 Zn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentrations.

**Tableau III.9** : Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour Cu-38 Zn à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M après une heure d'immersion.

Milieu	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE <sub>1</sub> (F)	α <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> (ohm)	CPE <sub>2</sub> (F)	α <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> (ohm)	W (Ohm.s <sup>-1/2</sup> )
<b>0.01M</b>	87,88	19,71E-6	0,9022	681,1	0,576 9E-3	0,2708	1 740	182,1
<b>0. 1M</b>	13,18	8,493E-6	1	127,1	78,48E-6	0,62	1 748	/
<b>1M</b>	1,43	27,73E-6	0,938 4	412,8	62,96E-6	0,726 7	2 582	/



**Figure III.24:** Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour le Cu- Zn 38 après 1h d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différents concentrations (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).

Sur le diagramme de bode (figure III.23), en présentation du module, deux constantes de temps sont clairement détectés, l'une est associée au phénomène de transfert de charge et l'autre au phénomène redox, avec l'apparition du phénomène de diffusion aux basses fréquences dans 0.01M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De plus nous notons également que la R<sub>p</sub> diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique aux hautes fréquences. En revanche, elle augmente avec l'augmentation d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à cause du phénomène de diffusion.

De plus, la présentation de la phase montre qu'aux fréquences intermédiaires le maximum de la phase s'élargit en fonction du développement de la concentration d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, confirmant ainsi l'effet protecteur du film passif.

Nous déduisons que les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation.

IV.2. L'effet du Vieillessement sur l'alliage binaire Cu-Zn 38 à 0.1M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

IV.2.1. Courtes durées d'immersion

IV.2.1.1. Courbe de polarisation

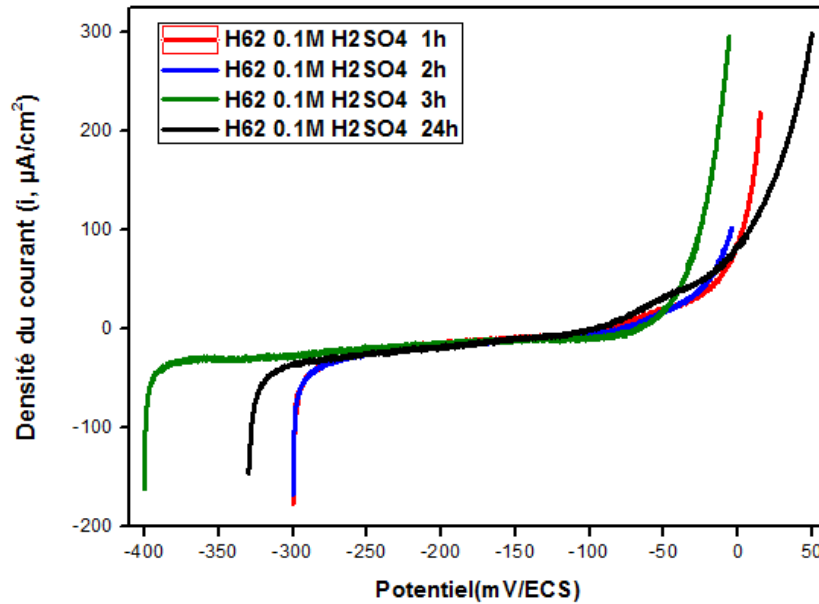
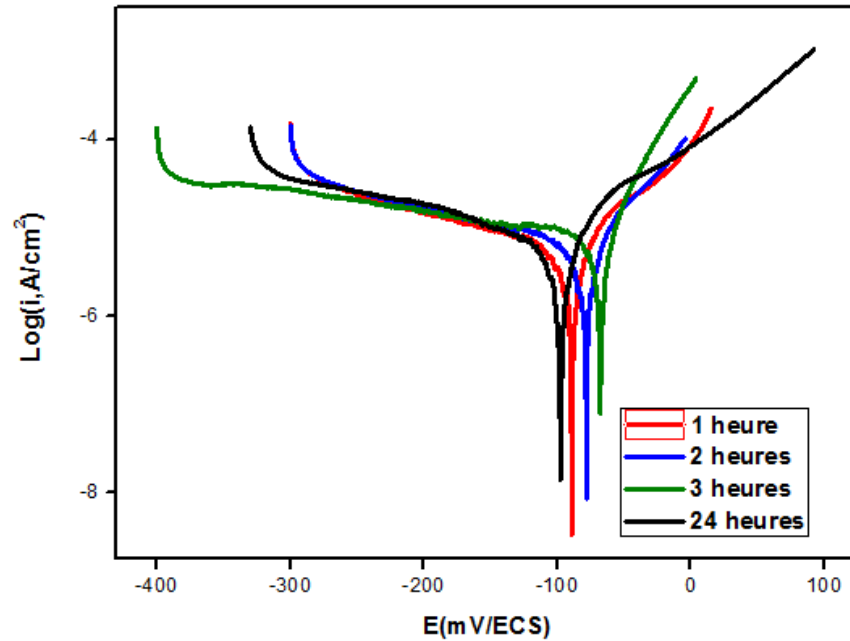


Figure III.25 : les courbes de polarisation(E- i) du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à courtes durées d'immersion.

A l'examen de la figure III.25, l'allure générale des courbes est de type « système passif » et présente un étroit palier de passivation de l'ordre de 4.52mV/ECS (la moyenne) pendant les courtes durées d'immersion. Dans cette zone l'alliage Cu-Zn 38 ne subit pas d'attaque. Nous notons que l'alliage a un comportement actif- passif- transpassif suivi d'une attaque par piquuration, cela est observé pour les trois périodes (1h, 2h, 24h).

Alors qu'après trois heures, le subjectile est sous l'effet, phénomène diffusionnel. Nous signalons que pour les courtes durées, nous assistons à un phénomène cyclique du palier de passivation (augmentation suivi d'une diminution et vice versa).



**Figure III.26 :** les courbes de polarisation(E-Log i) obtenues de Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à courtes durée d’immersion.

Il apparait clairement que l’augmentation des durées d’immersion induit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles de 1h à 3h suivie d’une réduction à partir de 24h , accompagnée d’une réduction des densités de courant et vitesse de corrosion de 1h à 2h suivie d’accroissement au-delà de cette durées.

Nous pouvons dire qu’à partir du changement de la densité de courant ; l’attaque par dissolution conduit à la formation d’une couche protectrice à partir des produits de corrosion à la surface métallique, ce qui conduit à l’amélioration de la résistance au passage du courant de corrosion à l’interface matériau- milieu. Nous constatons que cette couche est arrachée après deuxième heure à cause du dégagement d’hydrogène d’une part et de la diffusion des ions sulfate d’autre part.

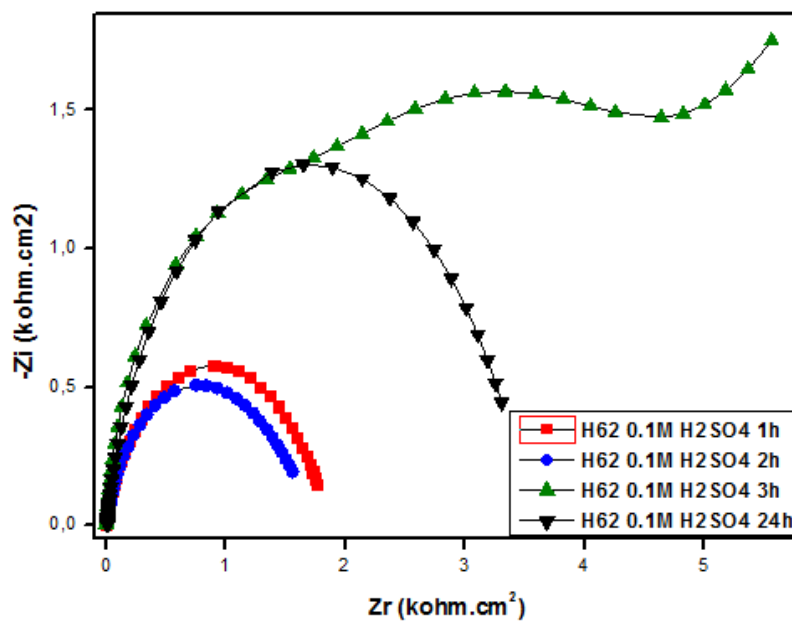
On peut conclure qu’à 2h d’immersion, nous obtenons des résultats optimaux pour le potentiel, le courant de corrosion et le palier de passivation.

**Le tableau III.10:** Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques à partir de la courbe de polarisation de l'alliage Cu-Zn 38 dans l'acide sulfurique après courtes durées d'immersion.

Résultats Durée	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ ( $\mu A$ )	$E_{(t=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{cor}$ ( $\mu m/an$ )	$E_r$ (mV)	palier de passivation (mV)
1 heure	-300	188.156	-87.4	7.6654	89.65	-83.32	4.08
2 heures	-300	-132.125	-78.4	6.5519	67	-72	6.4
3heures	-400	-127.375	-68.1	9.5216	111.3	-64.52	3.58
24 heures	-330	-1.148 E3	-98	12.2156	142.8	-93.97	4.03

#### IV.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de Cu-Zn 38 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M

Sur la figure III.27 et III.29 sont représentés les diagrammes de Nyquist et de Bode de Cu-Zn 38 à 0.1M d'acide sulfurique obtenus au cours de l'immersion pendant 24 heures.

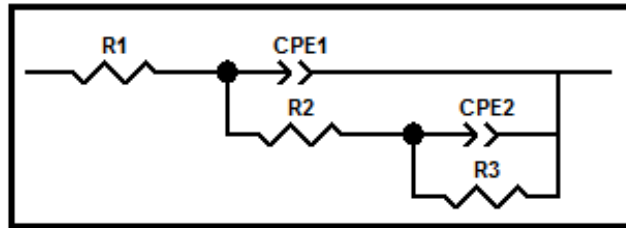


**Figure III.27:** Les Diagrammes de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à courtes durées d'immersion.

Les diagrammes de Nyquist à 1h, 2h et 24h comportent une seule boucle capacitive clairement visible, mais deux constantes de temps sous forme de boucles capacitatives sont nécessaires pour reproduire correctement les spectres obtenus. Tandis que, le diagramme d'impédance à 3h révèle deux boucles capacitatives mal séparées, suivies d'une droite caractérisant le processus de diffusion.

Nous avons examiné que l'augmentation de la durée d'immersion conduit à la réduction de la taille du spectre de 1h à 2h suivie d'allongement.

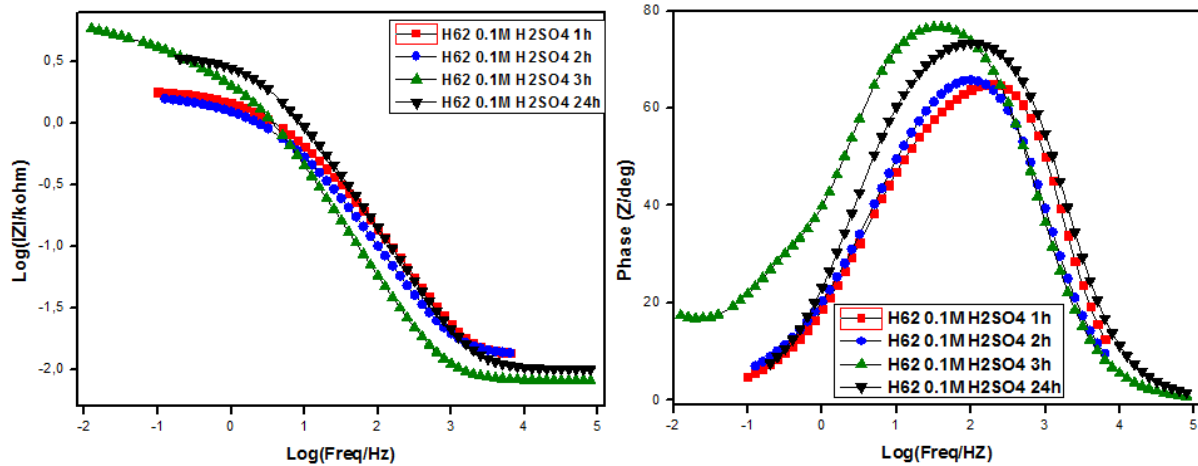
Il ressort clairement que les valeurs de  $R_p$  (extrapolation des demi-cercles sur l'axe  $Z_r$ ) diminuent d'1h à 2h puis augmentent au-delà, ainsi, l'augmentation de la réactivité du subjectile à 3h d'après la courbe de polarisation est proportionnelle à l'effet diffusionnel. La figure III.28 montre le circuit électrique équivalent correspondant.



**Figure III.28** : Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 à courte durée d'immersion dans la solution  $H_2SO_4$  0.1M.

**Tableau III.11** : Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour laiton binaire Cu Zn 38 à courtes durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.

Résultats Durée d'immersion	R1 (ohm)	CPE1 (F)	$\alpha_1$	R2 (ohm)	CPE2 (F)	$\alpha_2$	R3 (ohm)	W (Ohm.s <sup>-1/2</sup> )
1heure	14,37	9,135E-6	1	197,1	79,11E-6	0,6417	1 656	/
2 heures	13,2	22,43E-6	0,9327	171,2	0,1258E-3	0,4894	1 585	/
3 heures	8,101	46,86E-6	0,9231	2508	0,312E-3	0,8813	2139	394,2
24 heures	10,01	9,007E-6	0,9764	1,199	27,62E-6	0,6931	3 541	/



**Figure III.29** : Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Cu-Zn 38 à courte durée d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M.

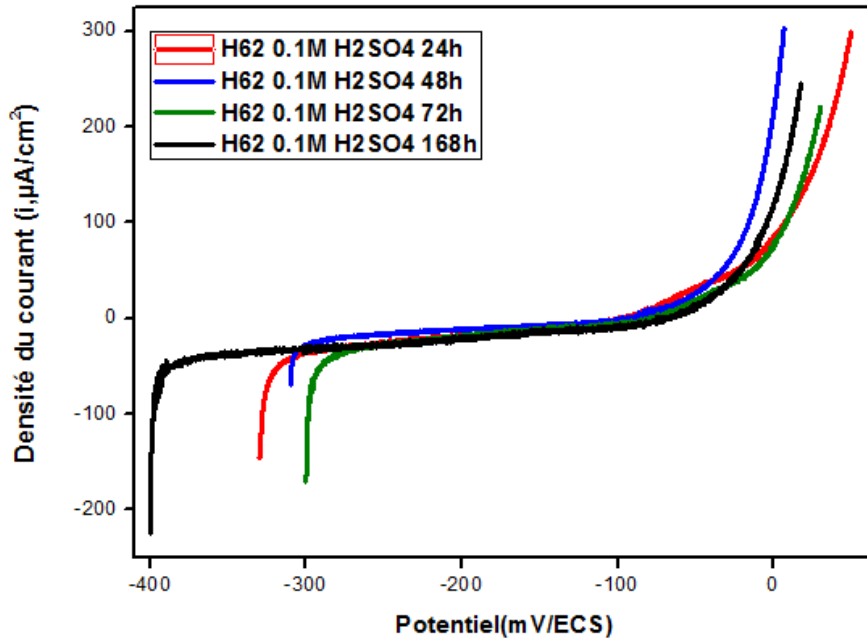
(Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence)

Le diagramme de Bode, présentation de module permet de mettre en évidence l'existence de deux constantes de temps. De plus, nous observons une diminution de la  $R_p$  d'1h à 3h suivie d'une augmentation à 24h d'immersion. La présentation de phase montre qu'aux fréquences intermédiaires, le maximum de phase évolue dans le sens croissant de 1h à 3h puis chute à 24 heures ; il traduit ainsi l'influence du film passif formé d'oxydes sur les processus se déroulant à l'interface Matériau / milieu acide pendant les courtes durées d'immersion.

Nous pourrions dire que les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation.

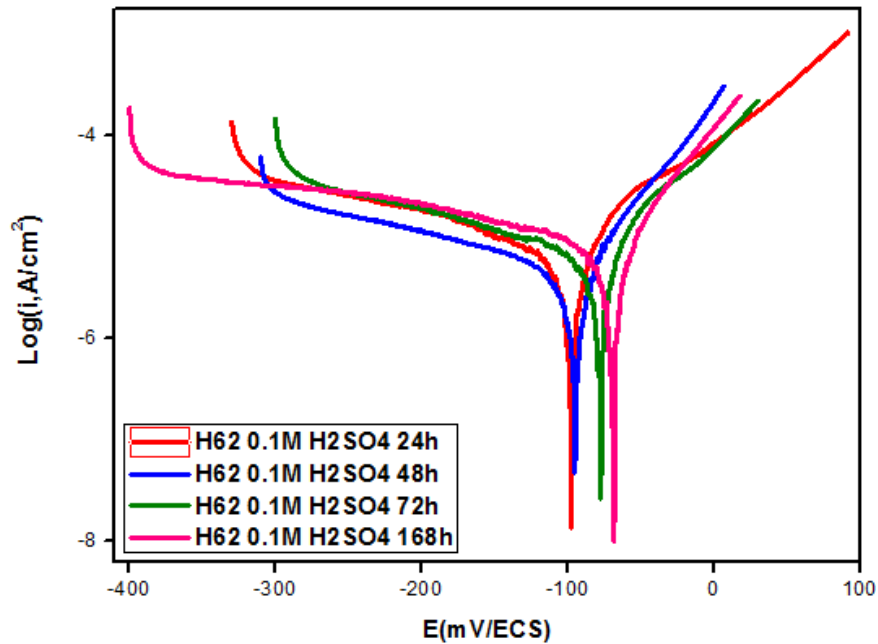
IV.2.2. Moyennes durées d'immersion

IV.2.2.1. Courbe de polarisation



**Figure III.30** : les courbes de polarisation(E- i) obtenues de Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à moyennes durées d'immersion.

D'après l'allure des courbes de polarisation correspondant (**figure III.30**), nous remarquons que le palier de passivation s'élargit avec l'augmentation des durées d'immersion. Il faut noter que le développement des durées d'immersion entraîne un anoblissement des potentiels de rupture.



**Figure III.31** : Courbes de polarisation (E-Logi) obtenues pour Cu-Zn 38 à 0.1M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à moyennes durées d'immersion (1 à 7 jours).

Pour les moyennes durées d'immersion, nous notons, (figure III.31), que le potentiel de corrosion s'anoblit légèrement de 24 heures à 48 heures avec une notable réduction de la densité de courant de corrosion. Tandis que, sur le tracé enregistré après 72 heures d'immersion, nous notons un déplacement important du potentiel vers une valeur plus noble pour atteindre un meilleur potentiel à une semaine d'immersion. Par contre, nous remarquons une croissance des densités de courant de corrosion à partir de 72h accompagnée d'augmentation des vitesses de corrosion (Tableau III.12).

Nous pouvons dire que dès l'immersion d'échantillons, l'attaque par dissolution à 24h conduit ainsi à la formation d'une couche protectrice à partir des produits de corrosion à la surface métallique ; ce qui conduit à l'amélioration de la résistance de polarisation au passage du courant de corrosion à l'interface matériau / milieu après 48h. Cette couche est arrachée, après 72h d'immersion, ayant par conséquence, l'augmentation de la réactivité de la surface du subjectile.

Nous pouvons déclarer, qu'après 48h d'immersion nous obtenons des résultats optimums pour la densité de courant de corrosion aux moyennes durées d'immersions.

Le tableau III.12: Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à moyennes durés d’immersion.

Résultats Durée d’immersion	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ (mA)	$E_{(i=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ ( $\mu$ m/an)	$E_r$ (mV)	palier de passivation (mV)
24 heures	-330	-1.148 E3	-98	12.2156	142.8	-93.97	4.03
48 heures	-310	-54.256	-94.8	4.6046	53.85	-90	4,8
72 heures	-300	-133.594	76.6	6.6041	77.24	-71.7	4,9
168 heures	-400	-176.188	-68.9	7.2925	85.29	-63	5.9

IV.2.2. 2. Spectroscopie d’impédance électrochimique

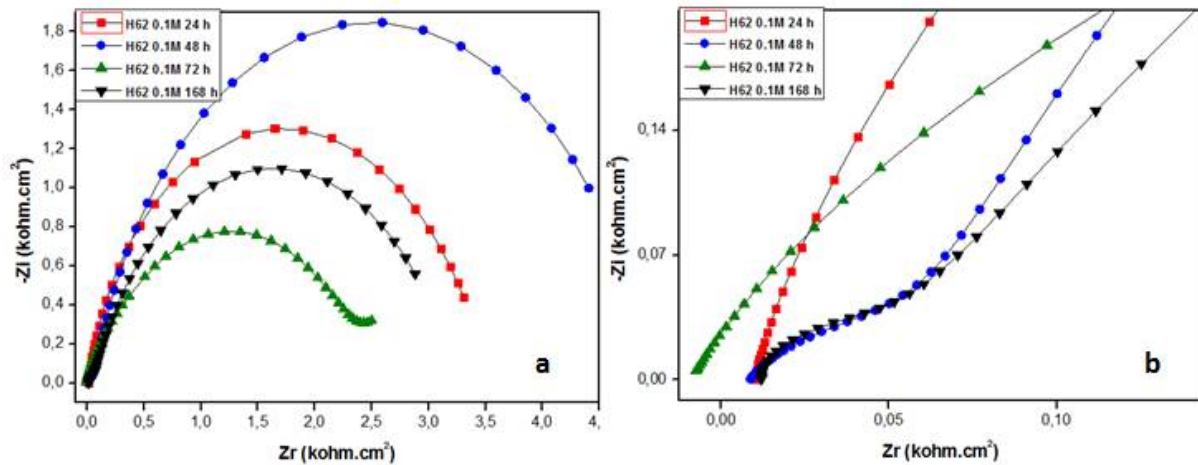


Figure III.32 : (a) Les diagrammes de Nyquist Z du Cu-Zn 38 dans H2SO4 0.1M à moyennes durés d’immersion.

(b) représente l’élargissement de l’échelle dans la partie hautes fréquences (Paramètre en Hz)

Les diagrammes des impédances révèlent qu’à 48h et à 168 h (b), deux boucles capacitives clairement visibles. En revanche, à 24h et à 72 h, seule une boucle capacitive apparaisse mais deux constantes de temps sous forme de boucles capacitives sont nécessaires pour reproduire correctement les spectres obtenus. De plus, nous remarquons une initiation d’amorçage du phénomène de diffusion à basses fréquences à 72h d’immersion.

Nous constatons un allongement de taille du spectre suivi d’une réduction d’une manière répétitive tout au long de l’immersion.

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) modélisées avec le logiciel d'ECLab sont réunies dans le tableau III.13 à partir du circuit électrique équivalent (figure III.33).

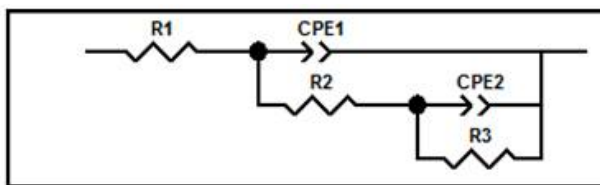


Figure III.33 : Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 à moyennes durées d'immersion dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

Tableau III.13 : Paramètres électrochimiques modélisés avec le logiciel d'ECLab pour laiton Cu Zn 38 à moyennes durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.

Résultats Durée d'immersion	R1 (ohm)	CPE1 (F)	$\alpha_1$	R2 (ohm)	CPE2 (F)	$\alpha_2$	R3 (ohm)	W (Ohm. s <sup>1/2</sup> )
24 heures	10,01	9,007E-6	0,9764	1,199	27,62E-6	0,6931	3 541	/
48 heures	8,648	0,1147E-3	0,7672	95,26	0,1724E-3	0,8569	4 867	/
72 heures	9,154	69,67e-6	0,8034	842,5	0,123e-3	0,7484	1 503	63,91
168 heures	11,92	17,73E-6	1	57,35	0,2849E-3	0,7582	3 162	/

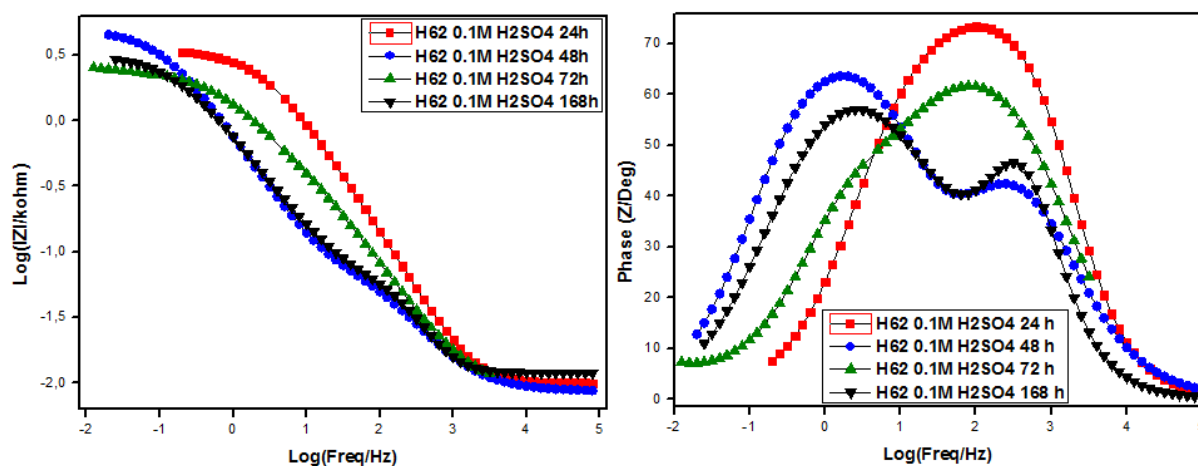


Figure III.34 : Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Cu-Zn 38 à moyennes durées d'immersion dans la solution 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).

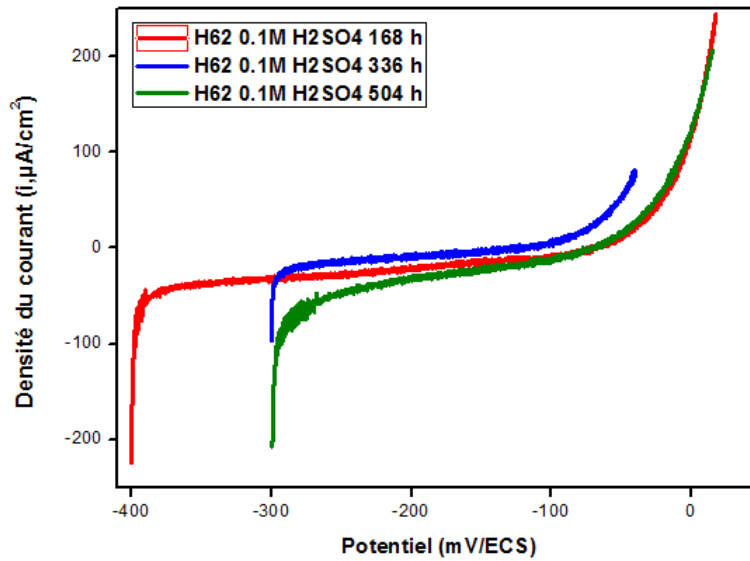
Sur le diagramme de Bode, présentation du module sur mises en évidence deux constantes de temps à 24h et à 72h. Par contre à 48h et à 168h, nous constatons trois constantes de temps bien détectées, ce comportement révèle l'amorçage d'une troisième contribution aux basses fréquences, qui peut être induit par le recouvrement de surface par un dépôt des produits de corrosion plus complexes comme Langite,  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ; ntlérite,  $Cu_3SO_4(OH)_4$ , et les dépôts de zinc ...etc. La représentation de phase confirme l'apparition de trois contributions différentes, comme cela a été déjà signalé précédemment, mais les études aux basses fréquences sont plus compliquées et exigent les impédances locales.

Nous notons une augmentation de la  $R_p$  pendant les moyennes durées d'immersion, confirmée par concordement des sommets des phases qui justifient la diminution de la réactivité de l'alliage binaire Cu-Zn 38. De plus nous pouvons constater que l'absence de la troisième contribution à 24h et 72h peut être expliquée par la formation d'un deuxième film à 48h suivie d'arrachement à 72h, réformant au-delà de 168h. Il s'agit d'une phénomène cyclique.

Les résultats d'impédance sont en concordance avec ceux extraits des courbes de polarisation.

IV.2.3. Longues durées d’immersion

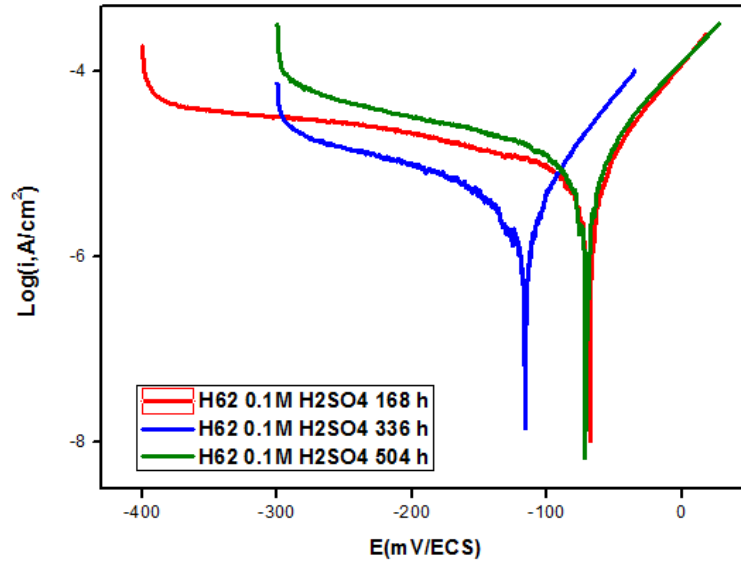
IV.2.3.1. Courbe de polarisation



**Figure III.35** : Courbes de polarisation (E-i) obtenues pour Cu-Zn 38 à 0.1M d’H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à longues durée d’immersion.

D’après l’examen des courbes de polarisation (figure III.35) de notre échantillon dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M, nous constatons que le palier de passivation présente une croissance suivie d’une décroissance pendant les longues durées d’immersion comprises entre une semaine et trois semaines. De plus, nous remarquons, un déplacement des potentiels de rupture vers des valeurs plus électro-négatives une semaine à deux semaines suivi d’anoblissement au-delà.

Ensuite, Il apparait clairement qu’à une semaine et trois semaines d’immersion, les potentiels de rupture et les paliers de passivation sont presque identiques. La formation et l’arrachement de la couche protectrice, sont deux phénomènes successifs pendant ces durées d’immersion.



**Figure III.36:** Courbes de polarisation (E-log i) obtenues pour Cu-Zn 38 à 0.1M d’H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à longues durées d’immersion.

D’après les courbes de polarisation (E-log i) obtenues sur l’alliage de Cu-Zn 38, pour les longues durées d’immersion (figure 36), nous enregistrons une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles suivie d’anoblissement. Par contre, nous observons une diminution des densités de courants et des vitesses de corrosion de 168h à 336h suivie d’augmentation.

A 504heures et à 168heures d’immersion, nous signalons une coïncidence des courbes de polarisation avec diminution des densités de courant cathodiques justifiant le phénomène cyclique formation-arrachement pendant les longues durées d’immersion.

Nous concluons qu’à 336h d’immersion, nous obtenons des optimums pour la densité courant de corrosion et le palier de passivation le plus large.

**Le tableau III.14 :** Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir de courbe de polarisation de l’alliage Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après longues durées d’immersion.

Résultats Durée d’immersion	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ (mA)	$E_{(t=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ ( $\mu$ m/an)	$E_r$ (mV)	palier de passivation (mV)
168 heures	-400	-176.188	-68.9	7.2925	85.29	-63	5.9
336 heures	-300	-75.937	-122.6	2.8462	33.29	-108.02	14,58
504 heures	-300	-308	-71	9.7570	114.1	-63.71	7,29

IV.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

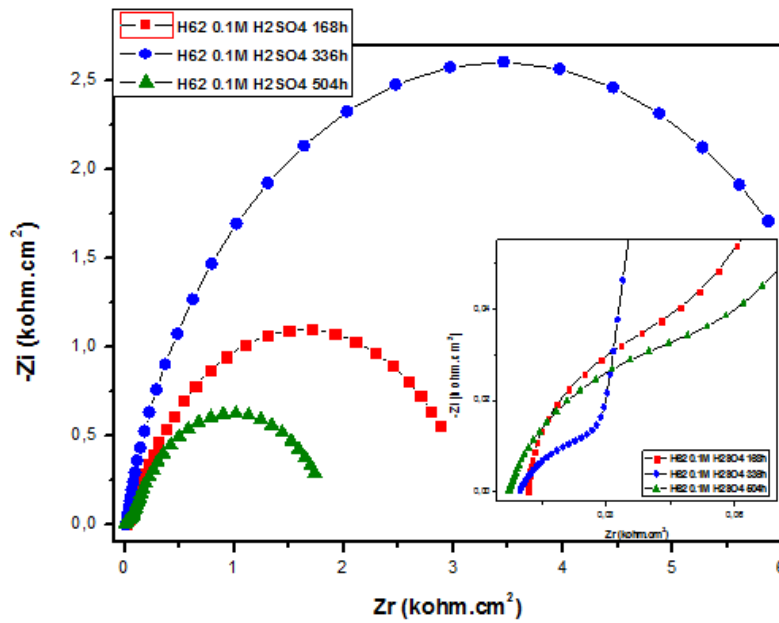


Figure III.37: Diagrammes de Nyquist du Cu-Zn 38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à longues durées d'immersion.

Les diagrammes d'impédance pendant les longues durées d'immersion sont composés de deux arcs de cercle mal séparés, caractéristiques d'un processus de transfert de charge accompagné du phénomène redox. Donc, deux constantes de temps ont été nécessaires pour ajuster correctement les résultats expérimentaux. Nous avons examiné que, l'augmentation de la durée d'immersion conduit à l'augmentation importante de la taille du spectre d'impédance de 168h à 336h suivie d'une réduction.

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) sont réunies dans le tableau III.15. L'allure de diagramme reste la même pour les hautes et intermédiaires fréquences ; ceci montre que les circuits équivalents correspondantes à l'interface (H62/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M) pendant les trois durées d'immersion sont identiques (figure III.38).

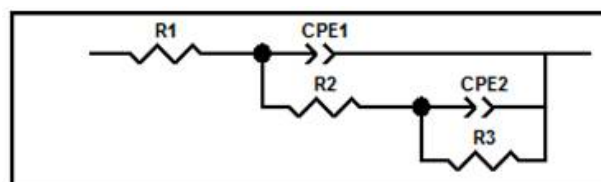
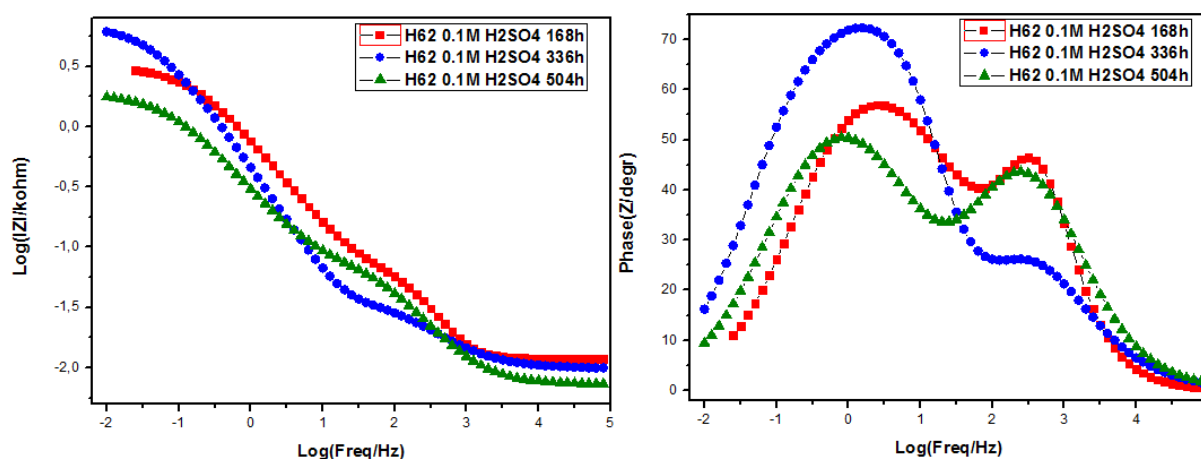


Figure III.38 : Schéma du circuit électrique équivalent de Cu-Zn 38 à longues durées d'immersion dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

**Tableau III.15** : Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour laiton Cu Zn 38 à longues durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.

Résultats Durée d'immersion	R1 (ohm)	CPE1 (F)	$\alpha_1$	R2 (ohm)	CPE2 (F)	$\alpha_2$	R3 (ohm)
168 heures	11,92	17,73E-6	1	57,35	0,2849E-3	0,7582	3162
336 heures	9,819	0,2649E-3	0,7168	34,26	0,2001E-3	0,9877	7048
504 heures	7,261	0,1179E-3	0,7983	76,33	0,7713E-3	0,7495	1832



**Figure III.39**: Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour Cu-Zn 38 longues durées d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence)

D'après la représentation de Module, trois constantes de temps sont détectées, ce comportement révèle la présence de trois contributions différentes mais deux constantes de temps sous forme de boucles capacitatives sont nécessaires pour reproduire correctement les spectres obtenus puisque l'interprétation précise que les effets basses fréquences demeurent délicats et s'intéresse aux impédances locales, comme cela à été déjà signalé précédemment dans le paragraphe (IV.2.2. 2). Nous avons observé que la résistance de polarisation  $R_p$ , en générale, augmente puis diminue avec l'augmentation des durées d'immersion.

Dans la représentation de phase, les sommets des phases aux fréquences intermédiaires diminuent puis croissent de 168 heures à 336 heures. En revanche, aux basses fréquences, les maximum des phases grandissent puis baissent pendant les longues durées d'immersion.

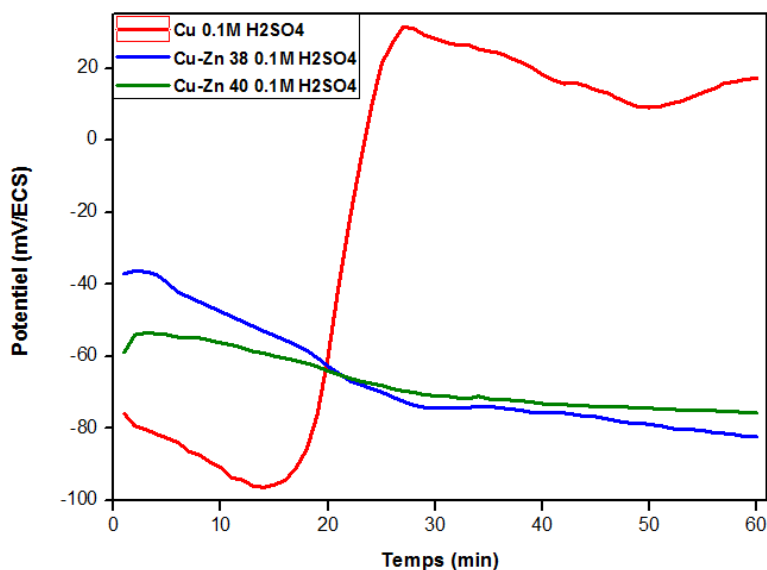
Durant les longues durées d'immersion, nous constatons la formation de deux films, l'un appartenant aux des oxydes et aux sulfates de cuivre et de zinc ; l'autre formé de produit

de corrosion plus complexes comme les hydroxydes de sulfate de cuivre et de zinc. Par ailleurs, nous notons que le deuxième film est compact et adhérent pour les longues durées d'immersion.

On en conclut que les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation. De plus, après 336 heures d'immersion, nous obtenons les résultats judicieux.

### IV. 3. L'effet de la teneur en zinc

#### IV. 3.1. Potentiel à Circuit Ouvert



**Figure III.40** : Evolution de  $E_{corr}$  de Cu, Cu –Zn 38 et Cu –Zn 40 à 0.1M d'H2SO4.

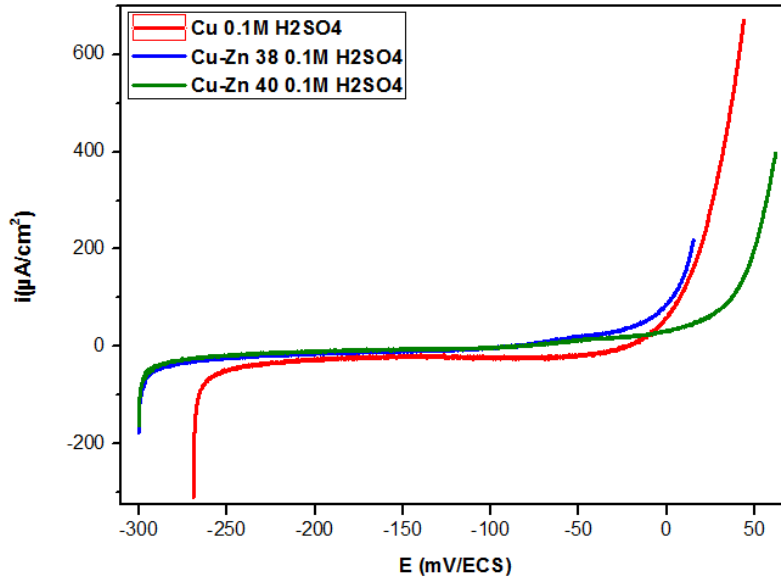
D'après l'examen de courbes obtenues (figure III.40), les potentiels du Cu, Cu-38 Zn et Cu-40 Zn se déplacent vers des valeurs plus électro-négatives respectivement avant les 20 premières minutes. Au delà de 20 minutes d'immersion, les potentiels de Cu-Zn 40 sont plus nobles que ceux du Cu-Zn 38. Les courbes E-i sont semblables pour les deux alliages.

**Le tableau III.16** : Les valeurs de potentiel d'abandon des échantillons à 0.1M d'acide sulfurique.

Concentration	Cu	H62	H60
Potentiel d'abandon (mV)	17.19	-82.31	-75.68

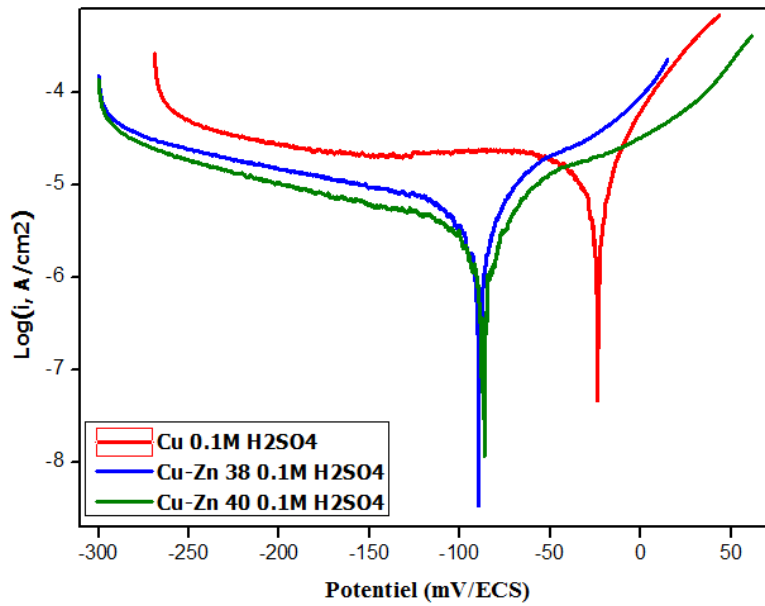
IV. 3.2. Courbes de polarisation

Les courbes ont été obtenues (figure III.41) après une heure d'immersion au potentiel à circuit ouvert en milieu  $H_2SO_4$  0.1M. Elles sont tracées dans les mêmes conditions pour les trois subjectiles (Cu, Cu-Zn 38 et Cu- Zn 40).



**Figure III.41 :** Les courbes de polarisation(E-i) obtenues de Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 dans  $H_2SO_4$  0.1M à 1h d'immersion.

Les courbes obtenues possèdent « un système passif ». Le film passif est presque complètement dissout pour le cuivre pur et Cu-Zn 38, par contre nous observons un notable palier de passivation pour le Cu-Zn 40. Au-delà de ce palier la corrosion par piqure se manifeste depuis le potentiel de rupture  $E_r$ . Nous notons que l'augmentation de teneur en zinc améliore le potentiel de piquuration pour les laitons binaires.



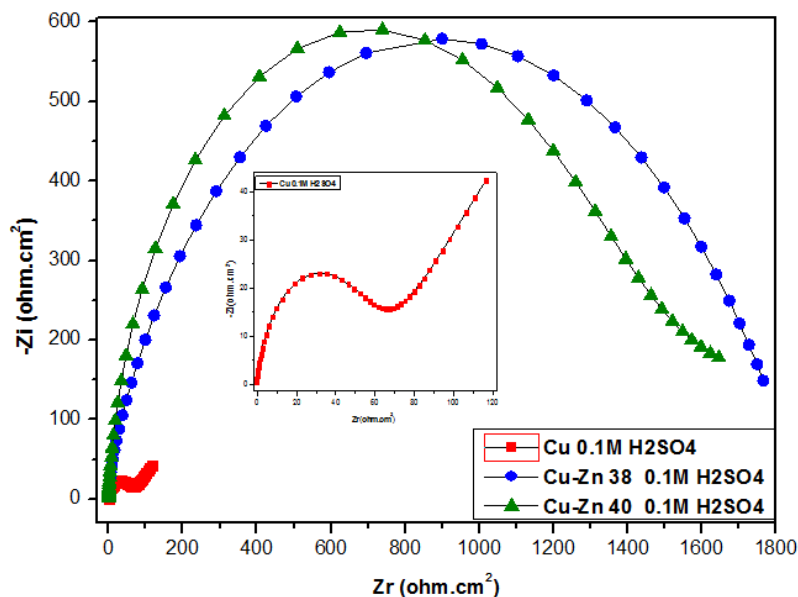
**Figure III.42 :** Courbes de polarisation(E-Log i) de Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 obtenus dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 1h d’immersion.

Les résultats obtenus (tableau III.17) à partir des courbes de polarisations (E-log i) ont montré que Le potentiel de corrosion de cuivre est le plus noble Tandis que une notable densité de courant de corrosion a été enregistrée, montrant ainsi la faiblesse du cuivre aux attaques d’acide sulfurique 0.1M d’une part et l’exigence des alliages de cuivre en particulier les laitons binaires d’autre part. De plus, Le potentiel et la densité de corrosion des laitons H60 et H62 sont presque égaux. Donc, l’augmentation de la concentration du zinc dans les laitons binaires peut améliorer l’étendue du palier de passivation.

**Le tableau III.17 :** Valeurs des principaux paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation d’échantillons Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après 1h d’immersion.

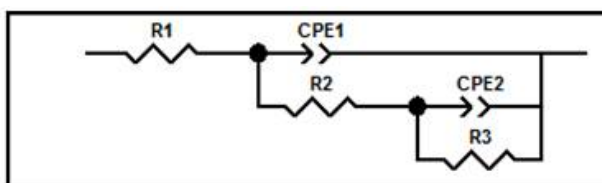
Résultats Echantillon	$E_{dép}$ (mV)	$I_{dép}$ (mA)	$E_{(t=0)}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ ( $\mu$ m/an)	$E_r$ (mV)	palier de passivation (mV)
Cuivre (Cu)	-269	-695	-23.6	18.1723	212.5	-16.56	7.04
Cu Zn38 (H62)	-300	188.156	-87.4	7.6654	89.65	-83.32	4.08
Cu Zn40 (H60)	-300	-179.563	-86.6	7.5222	87.98	-67.43	19,17

IV. 3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique



**Figure III.43 :** Les diagrammes de Nyquist Z du Cu, Cu-Zn 38 et Cu-Zn 40 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion. Le cadre inséré : Spectre du Cu dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 1h d'immersion.

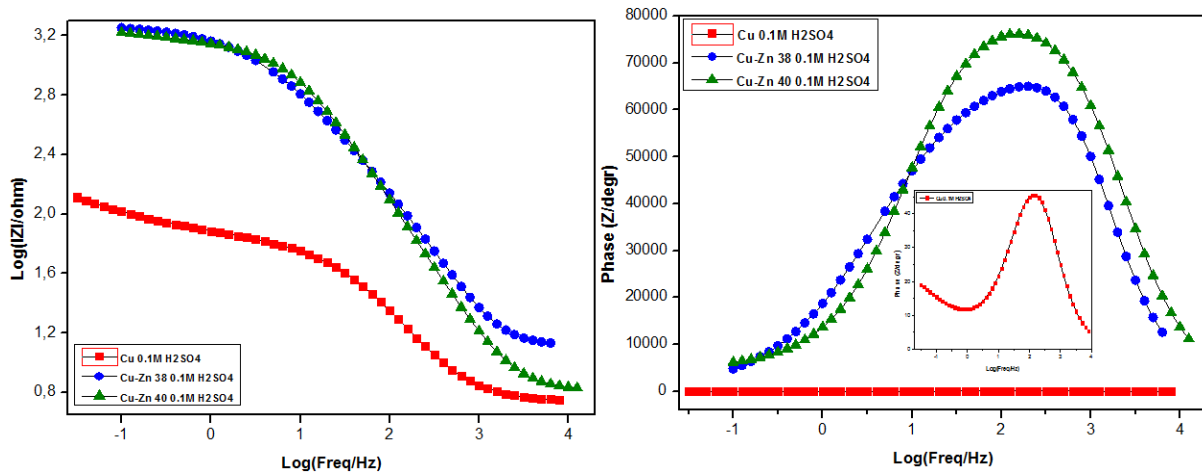
D'après la figure III.43 qui donne les spectres d'impédance de cuivre, cuivre-zinc 38 et cuivre-zinc 40, il ressort clairement que l'augmentation de la concentration de zinc induit une augmentation de la taille du spectre ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie caractérisant la formation d'une couche de produit de corrosion, Les diagrammes d'impédance révèlent une seule boucle capacitive clairement visible pour les trois substrats, mais deux constantes de temps sous forme de boucles capacitatives sont nécessaires pour reproduire correctement les spectres obtenus sans oublier l'apparition du phénomène de diffusion aux basses fréquences pour le cuivre pur (tableau III.18). La figure (III.44) montre le circuit électrique équivalent utilisé.



**Figure III.44 :** Schéma du circuit électrique équivalent pour les hautes fréquences(HF) de Cu-Zn 38, Cu-Zn 40, Cu et Zn dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à une heure d'immersion.

**Tableau III.18 :** Paramètres électrochimiques modélisées avec le logiciel d'ECLab pour laiton Cu Zn 38 à longs durées d'immersion à 0.1M d'acide sulfurique.

Résultats Echantillon	R1 (ohm)	CPE1 (F)	$\alpha_1$	R2 (ohm)	CPE2 (F)	$\alpha_2$	R3 (ohm)	W (Ohm. s <sup>-1/2</sup> )
Cuivre (Cu)	3,025	4,09E-3	0,146	2,605	0,1605E-3	0,858 4	108,2	38,22
Cu Zn38 (H62)	13,18	8,493 E-6	1	127,1	78,48E-6	0,62	1748	/
Cu Zn40 (H60)	6,528	17,43 E-6	0,9479	4 174	89,33E-6	0,03146	1172	/



**Figure III.45:** Diagrammes d'impédance dans le plan Bode obtenus pour les échantillons cuivre, zinc, cuivre-zinc 38 et cuivre-zinc 40 à une heure d'immersion dans la solution 0.1M d'acide sulfurique. (Représentation de la Phase et du Module en fonction de la Fréquence).

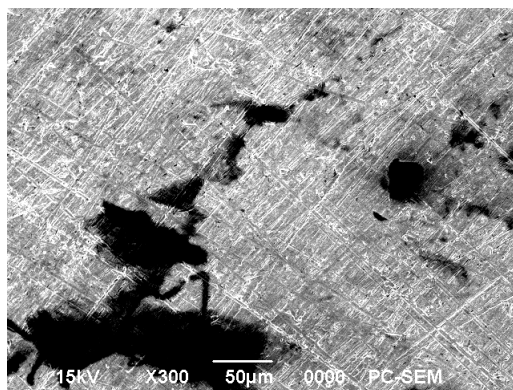
Le tracé d'impédance électrochimique en coordonnées de Bode met en évidence la présence de deux constantes de temps plus ou moins bien définies. La représentation de module confirme que l'augmentation de la concentration de zinc fait anoblir en général la résistance de polarisation

De plus, la représentation de la phase montre qu'aux fréquences intermédiaires, le maximum des phases croissantes avec l'augmentation de la concentration du zinc confirme que l'ajout de zinc dans la matrice métallique de cuivre induit la diminution de la réactivité de substrat.

## V. Caractérisations structurale et observation de surface

### V.1. Observation des surfaces au MEB

La microscopie électronique à balayage nous permet d'avoir une idée sur la morphologie de la surface de notre échantillon. Une photographie par MEB sur la surface de l'électrode Cu-Zn 38 a été réalisée après traçage de la courbe de polarisation dans une solution d'acide sulfurique 0.1M après une heure d'immersion.



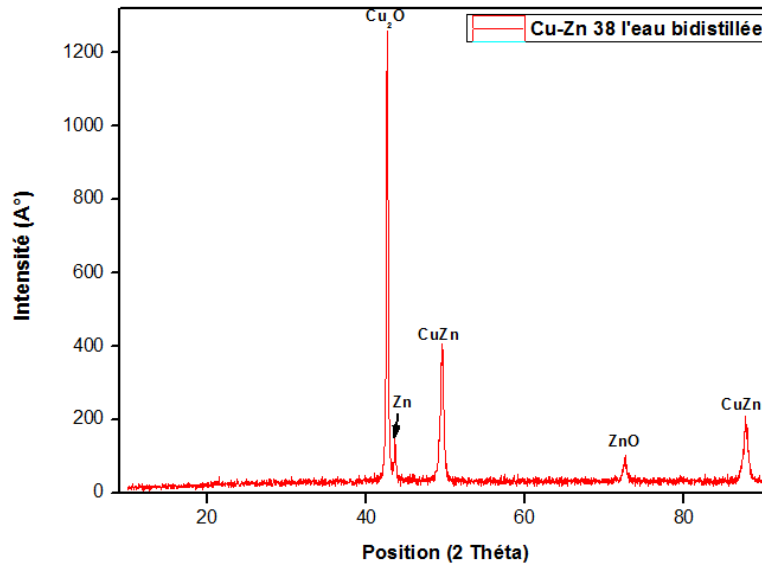
**Figure III.46:** L'observation au MEB de La morphologie de l'attaque sur le laiton  $\alpha$  Cu-Zn 38 après polarisation dans une solution de  $H_2SO_4$  0.1M.

L'observation de figure (III.46) montre les fissures et les pores (régions noires) existants sur la surface de l'échantillon. Donc, l'alliage cuivre-zinc 38 en milieu acide sulfurique 0.1M subit quelques attaques importantes.

### VIII.2. Diagrammes des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de logiciel de **X'Pert HighScore** avec ceux des références répertoriées dans les bases de données permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase (dans notre travail nous avons utilisé le fichier **PCPDFWIN** comme référence). Nos échantillons, analysés par les rayons X, sont les suivants :

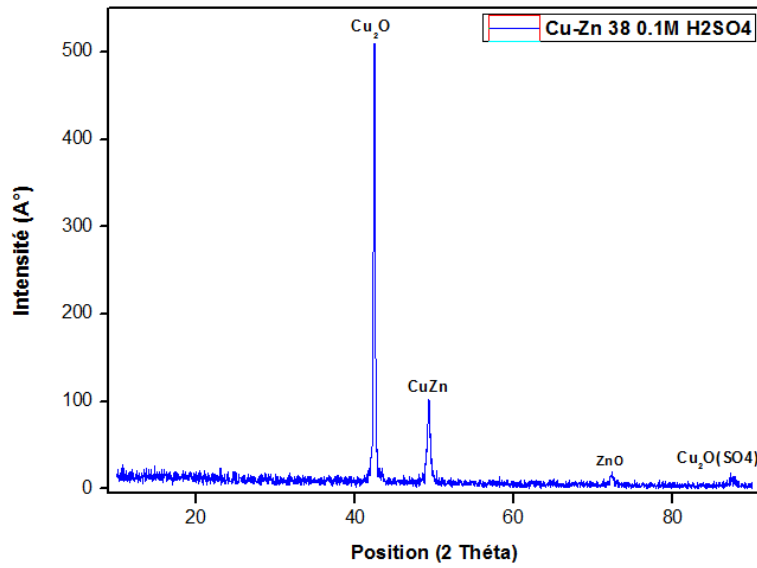
- L'alliage binaire cuivre-zinc 38, après traçage de la courbe de polarisation dans l'eau bidistillée (figure III.48) ;
- L'alliage binaire cuivre-zinc 38, après traçage de la courbe de polarisation dans l'acide sulfurique 0.1M (figure III.48).



**Figure III.47 :** Diffractogrammes des rayons X du Cu-Zn 38 après polarisation dans l'eau Bidistillée à 1h d'immersion.

**Tableau III.19 :** Les résultats expérimentaux obtenus des pics de Cu-Zn 38 après polarisation dans l'eau Bidistillée à 1h d'immersion par rapport à sa fiche PCPDF.

N° de pic	Le spectre observé		Compositions	hkl
	2 θ [°]	d [Å]		
01	42.6268	0.2362	Cu <sub>2</sub> O	200
02	43.6435	0.1771	Zn	101
03	49.5442	0.2066	Cu Zn	201
04	72.5859	0.3542	ZnO	004
05	87.7031	0.5040	Cu Zn	009



**Figure III.48 :** Diffractogrammes des rayons X du Cu-Zn 38 après polarisation dans une solution d' $H_2SO_4$  à 1h d'immersion.

**Tableau III.20 :** Les résultats expérimentaux obtenus de spectre de Cu-Zn 38 après traçage de la courbe de polarisation dans  $H_2SO_4$  0.1M à 1h d'immersion par rapport à sa fiche PCPDF.

N° de pic	Le spectre observé		Compositions	hkl
	2 $\theta$ [°]	d [Å°]		
01	42.3883	0.1476	$Cu_2O$	200
02	49.2811	0.3542	Cu-Zn	-
03	72.3367	0.4723	ZnO	004
04	87.5264	0.8640	$Cu_2O(SO_4)$	314

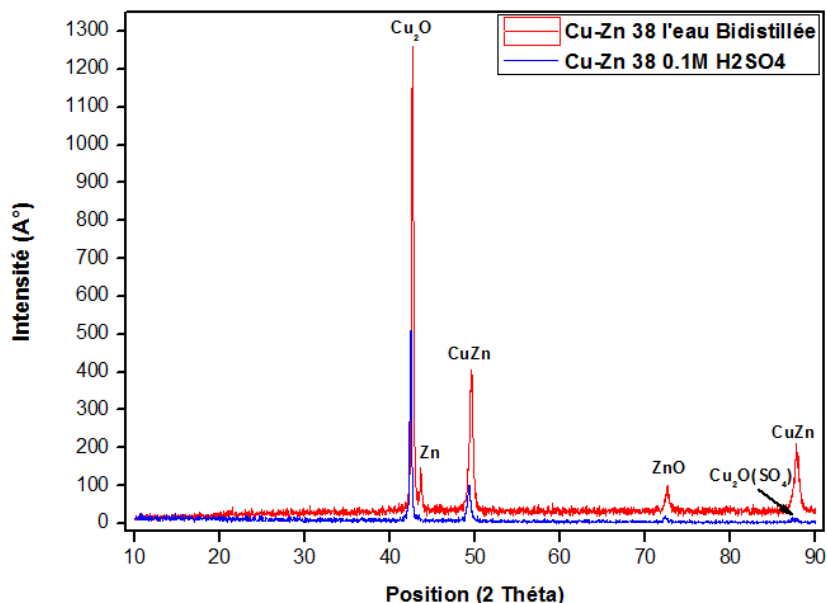


Figure III.49 : La superposition des deux Diffractogrammes des rayons X d'alliage Cu-Zn 38.

L'analyse des pics de diffraction pour les deux Diffractogrammes a permis de dire que la superposition des pics, signifie l'existence d'une similitude entre les deux spectres, concernant, l'apparition des pics de **Cu<sub>2</sub>O**, **Cu Zn** (1) et **ZnO** dans les deux spectres ainsi le pic de **Cu<sub>2</sub>O** est le pic le plus intense.

De plus, Nous observons une diminution d'intensité du pic de **Cu<sub>2</sub>O**, **Cu Zn** (1) et **ZnO** dans le spectre Cu-Zn 38 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M par rapport à l'eau bidistillée d'une façon notable, d'une part et la disparition de pic de **Zn** et **Cu Zn** (2) en milieu acide sulfurique d'autre part. En suite, nous constatons l'apparition du pic de **Cu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)** en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M qui remplace le pic de **Cu Zn** (2) dans l'eau bidistillée.

Selon ces résultats, nous assistons à la dissolution du zinc dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et la formation d'oxydes de sulfates de cuivre.

## Références Bibliographiques

[01]. M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl Xanthate in acidic chloride solutions, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2778–2791.

[02]. D.Tromans, T.Ahmed, *J.Electrochem.Soc.* 145 (1998).

[03]. Kratschmer A., Wallinder I.O. et Leygraf C., The evolution of outdoor copper patina, *Corrosion Science*, Vol. 44, 425-50, (2002).

[04]. Strandberg H., Johansson L.G. et Lindqvist O., The atmospheric corrosion of statue bronzes exposed to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, Vol. 48, 721-30, (1997).

[05]. Strandberg H., Langer V. et Johansson L.G., Structure of Cu<sub>2</sub>,5(OH)3SO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O. A novel corrosion product of copper, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 49, 5-10, (1995).

[06]. El-Mahdy G.A., Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions, *Corrosion Science*, Vol. 47, 1370-83, (2005).

[07]. de la Fuente D., Simancas J. et Morcillo M., Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures, *Corrosion Science*, Vol. 50, 268-85, (2008).

[08]. E. Barsoukov and J.R. MacDonald, *'Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications'*, 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, 2005.

[09]. Manov S. Nouvelle classe de composés organiques chélatants : propriétés inhibitrices et traitements de surface du zinc pour la protection contre la corrosion. Thèse. INP de Toulouse, 2000.

[10]. F.Said et all, *Materials and corrosion* 56(2005)9

[11]. E.A. Abd El Meguid \*, N.K. Awad, *Corrosion Science* 51 (2009) 1134–1139.

[12]. POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.

[13]. Paul Bernard, Nouveau traité de chimie minérale, tome I.

[14]. Badawy W.A. et Kharafi F.M.A., Corrosion behavior of brass alloys in aqueous solutions of different pH, *Corrosion*, V.55, 268-77, (1999).

[15]. H.H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Dunod Paris, 204(1970).

[16]. L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control , Planta Tree, 10:20, 10:29, 10:56 (1995).

[17]. I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, Corrosion Science., 24, 702 (1973).

[18]. MANSFELD F., KENDIG M.W., LORENZ W.J. Corrosion inhibition in neutral, aerated media. J. Electrochemical Society, 1985, vol. 132, n°2, pp. 290-296.

[19]. POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.

[20]. Kear G., Barker B.D. et Walsh F.C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review, Corrosion Science, Vol. 46, 109-35, 2004.

## **Conclusion générale**

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule, au moyen de différentes techniques à savoir l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, autour de deux axes principaux :

- Le premier axe est constitué d'une contribution aux recherches consacrées à l'alliage binaire cuivre zinc 38 et à la compréhension de l'effet de ses éléments d'alliage sur leur tenue à la corrosion quand ils sont au contact de notre milieu agressif. Les résultats trouvés ont révélé qu'avec l'ajout de zinc à la matrice métallique de cuivre, les densités de courant diminuent notablement. Cette diminution est proportionnelle au colmatage du film des produits de corrosion de cuivre (comportement diffusionnel) induit par la dissolution sélective de zinc sur le subjectile de Cu-Zn 38.
- Le second est consacré à l'étude d'effet de quelques paramètres expérimentaux sur la dissolution du laiton en milieu acide sulfurique.
  - ◆ les résultats obtenus pour l'effet d'acidité d' $H_2SO_4$  sur la réactivité de substrats montrent clairement que la dilution du milieu électrolytique inhibe légèrement l'action des ions sulfates  $SO_4^{2-}$  sur le subjectile. Tandis que dans la solution concentrée (concentration relativement importante en ions sulfates), nous constatons une diminution remarquable de la densité de courant à cause de la répulsion coulombienne des ions de sulfate ;
  - ◆ Les différents résultats obtenus pour l'effet de vieillissement, à différentes durées d'immersion, ont permis de dégager les points suivants :
    - à courte durée d'immersion, Les optimum résultats pour le potentiel, la densité de courant de corrosion et le palier de passivation le plus étendu sont obtenus après 2 heures d'immersion.
    - à moyenne durée d'immersion, le substrat se comporte mieux au-delà de deux jours d'immersion.
    - à longue durée d'immersion, la densité de courant de corrosion la plus faible se manifeste au-delà de deux semaines d'immersion
    - nous pouvons conclure qu'à 336 heures, nous avons le meilleur comportement du matériau durant d'immersion.
    - Nous assistons a la formation / 'arrachement du film composé d'oxydes et de sulfates de cuivre et de zinc. Il s'agit d'un phénomène cyclique.
    - Aux longues durées d'immersion, l'amorçage d'un deuxième film de produits de corrosion complexe a lieu.

- ◆ Nous déduisons que la teneur en zinc dans la matrice métallique de l'alliage en milieu acide sulfurique, intervient juste pour l'étendue du palier de passivation. Par contre, n'a aucune influence sur le potentiel et la densité de courant de corrosion.

Les méthodes de caractérisation de surface (MEB, DRX) ont confirmé l'agressivité des ions sulfate sur la dissolution du laiton.

**Abstract**

The copper and its alloys know numerous industrial applications and more especially the alloys binary copper zinc used in the chemical industries, the thermal and nuclear power stations. They are submitted to more and more stern corrosive conditions, for example of the solutions of the treatments of surfaces of brasses. Are generally acidic solutions. The objective of this work is to study and to characterize, by electro-chemical methods associated to methods of structural analysis and observation, the corrosion of the alloy Cu-Zn 38.

The electro-chemical measures, in sulfuric acidic environment permitted, the survey of the behavior to the corrosion of the alloy Cu-38 Zn and showed that it is function of its constituent and the factors of corrosion (pH of acid, lasted of immersion, Content of zinc in the metallic matrix). The observation to the electronic microscope Shift-balayage (MEB) translated the aggressiveness of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the substratum Cu-Zn 38. Concerning, The Diffractogrammes DRXS confirmed that this corrosion is bound mainly to the selective dissolution of zinc.

**The key words:** Corrosion, acidic, Cu-Zn, electro-chemical methods, characterization.

## ملخص

يتجلى النحاس وسبائكه المعدنية في العديد من التطبيقات الصناعية ونخص بالذكر الخليط الثنائي نحاس زنك بحيث يستعمل في الصناعات الكيميائية، في المراكز الحرارية والنووية. وهذه المعادن تكون عرضة لعوامل تآكل أكثر قسوة على سبيل المثال محاليل معالجة سطوح سبائك الصّفر وهي عموما محاليل حامضية. الهدف من هذا العمل هو دراسة وتحديد، عن طريق الطرائق الكهروكيميائية مرافقة مع طرق التحليل البنيوي والملاحظ ، تآكل سبيكة نحاس-38 زنك.

القياسات الكهروكيميائية في محاليل حمض الكبريت، مكنتنا من دراسة سلوك المزيج بالنسبة إلى التآكل بحيث بيّنت علاقته بمكونات المزيج وكذلك عوامل التآكل (درجة الحموضة، مدة الانغمار، نسبة الزنك في المزيج في المزيج المعدني). الملاحظة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح تترجم شراسة حمض الكبريت على سطح المزيج نحاس- 38 زنك، فيما تثبت أطياف انكسار الأشعة السينية أنّ تآكل المزيج متعلق أساسا بالتآكل الانتقائي للزنك.

الكلمات المفتاحية:

حمض، تآكل، نحاس-زنك، طرق كهربائية، تمييز

## Résumé

Le cuivre et ses alliages connaissent de nombreuses applications industrielles et plus particulièrement les alliages binaires cuivre zinc utilisés dans les industries chimiques, les centrales thermiques et nucléaires. Ils sont soumis à des conditions corrosives de plus en plus sévères, par exemple des solutions des traitements de surfaces des laitons. Généralement sont des solutions acides. L'objectif de ce travail est d'étudier et de caractériser, par des méthodes électrochimiques associées à des méthodes d'analyse structurale et observation, la corrosion de l'alliage Cu-Zn 38.

Les mesures électrochimiques, en milieu acide sulfurique ont permis, l'étude du comportement à la corrosion de l'alliage Cu-38 Zn et ont montré qu'elle est fonction de ses constituants et des facteurs de corrosion (pH d'acide, durées d'immersion, Teneur de zinc dans la matrice métallique). L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a traduit l'agressivité de  $H_2SO_4$  sur le subjectile Cu-Zn 38. Concernant, Les Diffractogrammes DRX ont confirmé que cette corrosion est liée principalement à la dissolution sélective de zinc.

**Les mots clés :** Corrosion, acide, Cu-Zn, méthodes électrochimiques, caractérisation.