

publique Algérienne Démocratique Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique  
Université M'Hamed Bougera de Boumerdès



## Faculté des sciences-Département de chimie

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master  
Présenté et soutenu par

**M<sup>lle</sup> HASNAOUI Amina & M<sup>lle</sup> BOUKRISSA Sarah**

15 juillet 2019

### Thème

**Etude Electrochimique du Comportement du Bronze dans l'eau  
de mer saturée par l'oxygène dissous**

#### Devant le jury :

M <sup>me</sup> N.GHEMMIT	Maitre de conférences A- FS-UMBB	Présidente
M <sup>me</sup> H.GUEMMOUR	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Examinatrice
M <sup>me</sup> N.DJEBRA	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Encadreur
M <sup>me</sup> N.BOUDIEB	Maitre de conférences A- FS-UMBB	Co- Encadreur

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de corrosion électrochimique de centre de recherche et développement CRD de la SONATRACH.*

*Nous souhaiterions remercier tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire :*

*Madame S.BENHLAMA pour sa disponibilité, son aide précieuse, son soutien tout au long de ce travail.*

*Notre promotrice Madame N.DJEBRA pour ses conseils précieux, et son aide qui nous ont été utiles pour mener à bien ce travail de recherche.*

*Madame N.BOUDIAB, notre co-promotrice, pour son grand soutien et ses conseils considérables.*

*Nous remercions également les membres du jury Madame N.GHEMMIT ET Madame H. GUEMMOUR pour nous avoir fait l'honneur de juger ce modeste travail.*

*Notre plus grand respect va à Monsieur M.A.GHANA pour nous avoir donné l'occasion de faire ce travail dans un contexte agréable.*

*Nous Tenons à remercier également madame F.KHOUKHI pour son aide tout au long de ce travail.*

*Que toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail accepte nos grands et sincères remerciements.*

*Je dédie ce modeste travail*

*A*

*« Tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves »*

*Amína*

## *Dédicaces*

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

*A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement.*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.*

*A mes cousines et mes amies.*

*SARAH*

# Sommaire

Listes des symboles et abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Le bronze .....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Propriétés de bronze .....	3
II. La corrosion .....	6
II.1. Définition .....	6
II.2. Les type de corrosion .....	7
II.2.1. La corrosion chimique.....	7
II.2.2. La corrosion électrochimique .....	7
II.2.3. La corrosion bactérienne .....	7
II.3. Les facteurs influençant de la corrosion .....	8
II.4. Les modes de corrosion .....	9
II.4.1. La corrosion généralisée ou uniforme.....	9
II.4.2. La corrosion par piqûres.....	9
II.4.2.1. La corrosion caverneuse.....	10
II.4.2.2. La corrosion intergranulaire.....	10
II.4.2.3. La corrosion-érosion .....	11
II.4.2.4. La corrosion sélective .....	11
II.4.2.5. La corrosion galvanique .....	12
II.4.2.6. La corrosion sous contrainte .....	12
III. La corrosion marine .....	13
III.1. L'eau de mer.....	13
III.2. La corrosion par l'eau de mer .....	14
III.3. Les facteurs de corrosion de l'eau de mer.....	15
III.3.1. La salinité .....	15

III.3.2. Concentration en dioxygène dissous .....	15
III.3.3. Le PH .....	16
III.3.4. La température .....	16
III.4. Conditions thermodynamiques des réactions de corrosion .....	17
IV. Nature électrochimique de la corrosion .....	17
IV.1.Réaction de corrosion .....	17
IV.1.1.Réactions anodiques.....	17
IV.1.2.Réactions cathodiques.....	19
IV.2.Nature du film protecteur.....	19
V.L'interface métal-solution.....	20
V.1.Description de la double couche .....	20
VI. Les techniques électrochimiques.....	21
VI.1. Méthodes stationnaires.....	22
VI.1.Evolution du potentiel libre.....	22
VI.1.2.Polarisation potentiodynamique (méthode des droites de Tafel).....	23
VI.1.3. Résistance de polarisation.....	25
VI.2.Méthodes transitoires Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	27
VI.2.1.Définition.....	27
VI.2.2.Principe .....	27
VI.2.3. Circuit électrique équivalent.....	29
VI.3. Techniques gravimétriques.....	29
VII. Protection par revêtements-Revêtement métallique .....	30
VII.1.Les revêtements anodiques .....	30
VII.2.Les revêtements cathodiques .....	30
VIII. Les inhibiteurs de corrosion .....	30
VIII.1. Définition .....	30
VIII.2.Utilisations .....	31
VIII.3. Classification des inhibiteurs .....	32
IX. Comment contrôler la corrosion marine.....	32

## Chapitre II. Techniques de caractérisations du matériau

I. Introduction.....	34
II. Equipement électrochimique.....	34
II.1. Chaîne de mesure électrochimique .....	34
II.1.2.Cellule électrochimique .....	35
II.2.3. Milieu d'étude .....	39
III. Techniques électrochimique.....	40
III.1.Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	40
III.2.Technique de Tafel.....	40
III.3.La Resistance de polarisation linéaire .....	40
.III.4.Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	41
IV. Techniques de caractérisation.....	42
IV.1. Analyse structurale - La fluorescence X .....	42
IV.2.Analyse microstructurale.....	42
IV.2.1. Observation au Microscope Electronique à balayage MEB.....	42
IV.2.2. Observation au microscope métallographique.....	43
IV.3.Analyse gravimétrique .....	44
V.L'évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion.....	45
VI.L'Oxygène Scavenger .....	46
VI.1. Définition.....	46
VI.2.propriétés .....	46
VI.3. Composition de l'inhibiteur oxygène Scavenger .....	46

## Chapitre III. Résultats et discussions

III 1. Introduction .....	47
II. Evaluation gravimétrique de l'inhibition de la corrosion .....	47
III. Potentiel du Circuit Ouvert (OCP).....	48
IV. Courbes de polarisations potentiodynamique (Tafel).....	49
V. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	52
VI.L'évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion.....	54
VII. Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	56

VIII. Observation par microscope optique.....	58
---	----

### **Conclusion générale**

Conclusion générale.....	59
--------------------------	----

### **Références bibliographiques**

Références bibliographiques.....	60
----------------------------------	----

### **Annexes**

Annexes.....	62
--------------	----

### **Résumé**

## Liste des abréviations

Abréviation	Signification
<b>AFNOR</b>	<b>Association Française de Normalisation</b>
<b>ECS</b>	<b>Electrode au Calomel Saturé</b>
<b>MPY</b>	<b>Mils Per year</b>
<b>NACE</b>	<b>National Association of Corrosion Engineers</b>
<b>OCP</b>	<b>Open circuit Potentiel</b>
<b>ppm</b>	<b>Parts per million</b>
<b>SIE</b>	<b>Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>

## Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité (système International)
<b>C<sub>dc</sub></b>	<b>Capacité de double couche</b>	<b>C.m<sup>-2</sup></b>
<b>E</b>	<b>Potentiel</b>	<b>V</b>
<b>E<sub>corr</sub></b>	<b>Potentiel de corrosion</b>	<b>V</b>
<b>i</b>	<b>Densité de courant</b>	<b>A.m<sup>-2</sup></b>
<b>i<sub>corr</sub></b>	<b>Intensité de courant de corrosion</b>	<b>A.m<sup>-2</sup></b>
<b>I</b>	<b>Intensité</b>	<b>A</b>
<b>M</b>	<b>Métal</b>	<b>-</b>
<b>n</b>	<b>Nombre d'électrons</b>	<b>-</b>
<b>R</b>	<b>Résistance</b>	<b>Ω</b>
<b>R<sub>p</sub></b>	<b>Résistance de polarisation</b>	<b>KΩ.cm<sup>2</sup></b>
<b>R<sub>s</sub></b>	<b>résistance de solution</b>	<b>KΩ.cm<sup>2</sup></b>
<b>S</b>	<b>Surface</b>	<b>m<sup>2</sup></b>
<b>T</b>	<b>Temps</b>	<b>s</b>
<b>T</b>	<b>Température</b>	<b>K</b>
<b>V<sub>corr</sub></b>	<b>Vitesse de corrosion</b>	<b>mm/an</b>
<b>η</b>	<b>Surtension</b>	<b>V</b>
<b>Θ</b>	<b>Ongle de déphasage</b>	<b>°</b>
<b>ρ</b>	<b>Masse volumique</b>	<b>Kg.m<sup>-3</sup></b>



## Liste des Figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b>	Corrosion généralisée ou uniforme.....	9
<b>Figure I.2</b>	Corrosion par piqûres .....	9
<b>Figure I.3</b>	Corrosion caverneuse.....	10
<b>Figure I.4</b>	Corrosion intergranulaire.....	10
<b>Figure I.5</b>	Corrosion-érosion et la corrosion-abrasion .....	11
<b>Figure I.6</b>	Corrosion sélective .....	11
<b>Figure I.7</b>	Corrosion galvanique .....	12
<b>Figure I.8</b>	Corrosion sous contrainte .....	12
<b>Figure I.9</b>	Double couche schématique à l'interface métal-solution .....	21
<b>Figure I.10</b>	Différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement.....	22
<b>Figure I.11</b>	Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel .....	23
<b>Figure I.12</b>	La courbe $I=f(\eta)$ illustre le domaine linéaire de la résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion .....	25
<b>Figure I.13</b>	Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.....	28
<b>Figure I.14</b>	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	29
<b>Figure I.15</b>	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	32

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	Photographie de la chaîne électrochimique utilisée.....	35
<b>Figure II.2</b>	Cellule électrochimique.....	35
<b>Figure II.3</b>	Électrode de référence.....	36
<b>Figure II.4</b>	Contre électrodes en graphite.....	37
<b>Figure II.5</b>	Polisseuse mécanique manuelle (GP20, GRANDER POLISHER)	38
<b>Figure II.6</b>	Électrode de travail en bronze.....	39

<b>Figure II.7</b>	Schéma explicatif du principe physique du microscope électronique à Balayage.....	43
<b>Figure II.8</b>	Microscope Electronique à balayage MEB-QUANTA 650.....	43
<b>Figure II.9</b>	Microscope optique OLYMPUS DP12.....	44
<b>Figure II.10</b>	Présentation des quatre échantillons étudiés.....	45

### **Chapitre III**

<b>Figure III.1</b>	Potentiel libre du bronze dans l'eau de mer .....	48
<b>Figure III.2</b>	Courbe de polarisation du bronze dans l'eau de mer.....	50
<b>Figure III.3</b>	Représente les diagrammes de Nyquist et Bode du bronze immergé dans l'eau mer.....	52
<b>Figure III.4</b>	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion..	55
<b>Figure III.5</b>	Images MEB du coupon de bronze après 34 jours d'immersion dans une solution d'eau de mer (en absence d'inhibiteur).....	56
<b>Figure III.6</b>	Images MEB des coupons de bronze après 34 jours d'immersion dans une solution d'eau de mer et en présence d'inhibiteur (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm.....	57
<b>Figure III.7</b>	Images du microscope illustrent la structure de notre bronze après l'attaque chimique. : (a) : grossissement à 500 et (b) : grossissement à 100.....	58

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I.1</b>	Principaux alliages du bronze.....	4
<b>Tableau I.2</b>	Composition chimique du bronze exprimés en pourcentage massique .....	5
<b>Tableau I.3</b>	Caractéristiques mécaniques moyenne.....	6
<b>Tableau I.4</b>	Facteurs de la corrosion .....	8
<b>Tableau I.5</b>	Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer.....	14
<b>Tableau I.6</b>	Réactions partielles anodique du cuivre en milieu chlorure.....	18

### Chapitre II

<b>Tableau II.1</b>	Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) de Bronze obtenue par FX.....	38
<b>Tableau II.2</b>	Propriétés d'eau de mer.....	39
<b>Tableau II.3</b>	Paramètres de mesure électrochimique.....	41
<b>Tableau II.4</b>	Conditions de mesure de perte de masse.....	44

### Chapitre III

<b>Tableau III.1</b>	Vitesses de corrosion obtenues par mesures gravimétriques après 34 34 Jours d'immersion.....	47
<b>Tableau III.2</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par l'OCP.....	49
<b>Tableau III.3</b>	Paramètres électrochimique obtenus par la technique Tafel.....	51
<b>Tableau III.4</b>	Paramètres électriques obtenus par SIE.....	53
<b>Tableau III.5</b>	Vitesses de corrosion du bronze immergé dans le milieu d'essai en présence de l'oxygène Scavenger en fonction du temps.....	54

# Introduction générale

### I. Introduction générale :

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 et 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 [1].

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%.

Ils ont été pour la première fois utilisés pendant l'Âge du bronze pour fabriquer des outils, des armes et des instruments de musique plus robustes et résistants que les précédents en cuivre ou en pierre. En plus de ses meilleures propriétés mécaniques, le bronze était, de par sa couleur dorée, très apprécié pour les objets de décor et de culte. L'utilisation intensive de ces alliages s'est poursuivie tout au long de l'antiquité et persiste à nos jours. L'attrait actuel pour ce matériau réside certainement dans ses propriétés de conduction et de résistance à la corrosion.

L'objectif de notre travail est l'étude électrochimique du bronze (Cu-Sn), destiné au domaine marin, immergé dans l'eau de mer saturée par l'oxygène. La vitesse de corrosion sur la surface est déterminée en fonction du temps d'immersion. Nous nous sommes intéressées particulièrement à l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur, (oxygène Scavenger) en l'ajoutant, à différentes concentrations, dans l'eau de mer.

Les techniques utilisées pour mener à bien ce travail sont : la gravimétrie ; potentiel a circuit ouvert ; la polarisation potentiodynamique, la résistance de polarisation linéaire et la

spectroscopie d'impédance électrochimiques. La caractérisation de surface est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la fluorescence des rayons X.

Ce manuscrit est structuré comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique relative au bronze et ces alliages. Il se focalise sur la corrosion de bronze dans l'eau de mer en citant les travaux effectués par la communauté scientifique dans ce domaine.
- Le second chapitre décrit la méthodologie et la démarche expérimentale de cette étude.
- Les techniques utilisées pendant ce travail sont brièvement exposées.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

# **Chapitre I :**

## **Synthèse bibliographique**

### I. Le bronze :

#### I.1. Définition :

Le bronze est l'un des premiers métaux connus par l'homme. Il est défini comme un alliage de cuivre et d'un autre métal, généralement de l'étain. Le bronze moderne est constitué de 88% de cuivre et de 12% d'étain. Le bronze peut aussi contenir du manganèse, de l'aluminium, le nickel, le phosphore, le silicium, l'arsenic, ou du zinc.

#### I.2. Propriétés du bronze :

Le bronze est généralement un métal dur. Les propriétés dépendent de la composition spécifique de l'alliage ainsi que la façon dont il a été traité. Nous citons ici quelques caractéristiques typiques du bronze :

- Il est hautement ductile.
- Il présente un faible frottement contre d'autres métaux.
- De nombreux alliages de bronze présentent la propriété inhabituelle de l'expansion, d'une petite quantité, lors de la solidification. Pour la coulée de la sculpture, par exemple, cela est souhaitable, car elle aide à remplir le moule.
- il est cassant mais moins que la fonte.
- Lorsqu'il est exposé à l'air, le bronze s'oxyde, mais seulement sur sa couche externe. La patine, qui est la couche d'oxyde, est constituée d'oxyde de cuivre, qui finit par devenir du carbonate de cuivre. La couche d'oxyde protège le métal intérieur de la corrosion. Cependant, si des chlorures sont présents (comme dans l'eau de mer), des chlorures de cuivre peuvent se former, ce qui peut provoquer une "maladie du bronze" - une condition dans laquelle la corrosion agit à travers le métal et le détruit.
- Contrairement à l'acier, le bronze frappé contre une surface dure ne génère pas d'étincelles. Cela le rend utile pour le métal utilisé autour de matériaux inflammables ou explosifs [2].

Les principaux alliages de bronze sont regroupés dans le tableau I.1 [3].

**Tableau I.1.principaux alliages de bronze.**

AFNOR	PRINCIPALES UTILISATIONS
<b>CuPb5Sn5Zn5 / UPb5e5z5</b>	Bronze usité surtout en fonderie pour la Robinetterie. Pour les semi-produits (coulée continue), c'est la nuance qui répond aux NORMES réglementant les matériaux pouvant être utilisés dans les installations fixes de distribution d'eau destinées à la CONSOMMATION HUMAINE
<b>CuSn7Pb7Zn3 /UE7PB7Z3</b>	Caractéristiques mécaniques élevées et constante, excellente tenue aux frottements. Très bon comportement sous faibles et moyennes pressions. Bonne tenue à l'usure. Industrie mécanique, automobile, électrique, navale, robinetterie. Petits engrenages, bagues, paliers, coussinets, glissières, plaques d'usure, écrous
<b>CuPb10Sn10 / UPb10E10</b>	Présence du plomb, il est la nuance la plus courante pour résoudre les cas de frottements difficiles en alliant une bonne résistance à la pression. Utilisé dans l'industrie mécanique pour la réalisation de bagues, coussinets, glissières..., et en général des pièces soumises à la pression avec lubrification aléatoire.
<b>U-Pb15E8</b>	Bronze au plomb possédant d'excellentes propriétés de frottement et un bon pouvoir lubrifiant. Utilisé dans des cas de vitesses élevées sous faible charge et graissage difficile. Réalisation de coussinets, bagues travaillant dans l'eau, paliers dans une atmosphère chimiquement agressive, paliers de ventilateurs, pièces de cimenterie.
<b>CuSn12 / U-E12</b>	Bronze dur cupro-étain, excellentes propriétés de frottement. Industrie mécanique, chimique, construction navale, travaux publics, robinetterie. Réalisation de paliers, coussinets, douilles, roues hélicoïdales, vis sans fi, écrous.

**Tableau I.1. (Suite)**

<b>CuSn9P / U-E9P</b>	Bronze de frottement à hautes caractéristiques aux dimensions très précises. Propriétés mécaniques excellentes. Charge admissible très élevée. Grande résistance à l'usure. Grande solidité. Excellente résistance aux frottements.
<b>UA10N</b>	Cuivre à l'aluminium ou cupro-alu. Excellente résistance à l'eau de mer et aux solutions acides. Très bonne tenue à l'usure. Utilisé dans les industries chimiques, alimentaire, construction navale, réalisation de segments, glissières, anneaux d'usure, vis sans fin, engrenages, cage de roulements.

Composition chimique du bronze est consignée dans le tableau I.2 [4].

**Tableau I.2. Composition chimique du bronze exprimés en pourcentage massique.**

Alliages	Sn%	Pb%	Zn%	Fe%	Ni%	Al%	Mn%	Si%
CuSn5	6	6	6	0.3	2	0.01	X	0.01
CuSn7	6.5-7	6.3-6.5	2.8-3.2	0.20	0-0.5	Traces		
CuSn10Pb10	11	11	2	0.25	2	0.01		0.01
CuSn7Pb15	7.5	1.5	X	X	X	X	X	X
CuSn12	11	1.5	1	0.03	0-0.8	Traces		
CuSn8	7.5-10	0.10	0.5	0.10	X	X	X	X
CuAl10Ni5Fe4	X	X	X	4	5	10	0.5	X

Le tableau I.3 regroupe les caractéristiques mécaniques moyennes du bronze.

**Tableau I.3. caractéristiques mécaniques moyennes du bronze [5].**

ALLIAGES	(Résistance à la rupture) R (N/mm <sup>2</sup> )	(Module de Young) E (N/mm <sup>2</sup> )	(Allongement) A %	Dureté HB
CuSn7	260	120	12	80
CuSn10Pb10	280	140	6	90
CuSn7Pb15	150	100	8	65
CuSn12	300	170	11	100
CuSn8	350	170	25-50	90
CuAl10Ni5Fe4	650	480	10	185

## II. La corrosion :

### II.1. Définition :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène qui dégrade le matériau à savoir l'usure ; perte progressive de matière de la surface d'un solide, dû au frottement ou à l'impact. Un phénomène principalement mécanique où, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en ralentissant la dégradation. L'étude de la corrosion et protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également

appel à la corrosion. Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante. Nous pouvons donc donner une définition plus générale de la corrosion [6] : la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [7].

### **II.2. Les différents types de la corrosion :**

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

#### **II.2.1. La corrosion chimique :**

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [8].

#### **II.2.2. La corrosion électrochimique :**

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 [9].

#### **II.2.3. La corrosion bactérienne :**

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur

métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de  $H_2SO_4$  par certains types de bactéries) [8].

### II.3. Les facteurs influençant la corrosion :

Les facteurs influençant la corrosion sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau I.4. Les facteurs de la corrosion humide [10].**

Facteurs relatifs au milieu	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Concentration de la solution</li> <li>-Teneur en <math>O_2</math>, en impuretés, en gaz dissous (<math>CO_2</math>, <math>NH_3</math>, <math>H_2S...</math>)</li> <li>-Acidité (pH) du milieu, salinité, résistivité...</li> <li>-Température, pression</li> </ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines, impuretés, inclusions...</li> <li>-Procédés d'élaboration</li> <li>-Traitement thermique, mécanique</li> <li>-Additions protectrices</li> </ul>
Facteurs relatifs aux conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Etat de surface, défauts de fabrication</li> <li>-Forme des pièces</li> <li>-Sollicitations mécaniques</li> <li>-Emploi d'inhibiteurs</li> <li>-Procédés d'assemblages</li> <li>-Couche d'oxyde superficielle</li> <li>-Présence de bactéries</li> <li>-Force électromotrice extérieure (électrolyte)</li> </ul>
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Vieillissement</li> <li>-Contraintes mécaniques (internes ou externes)</li> <li>-Modalités d'accès de l'oxygène dissous (ou autres gaz)</li> <li>-Modification des revêtements protecteurs</li> <li>-Apparition éventuelle d'un dépôt calcique</li> </ul>

La vitesse de la corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois de la température et du pH.

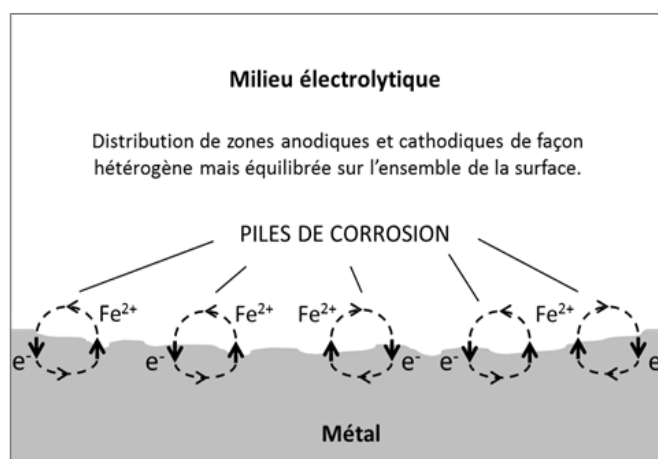
## II.4. Les modes de corrosion :

Il est habituel de répertorier plusieurs modes de corrosion électrochimique [11] :

### II.4.1. La corrosion généralisée ou uniforme :

Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

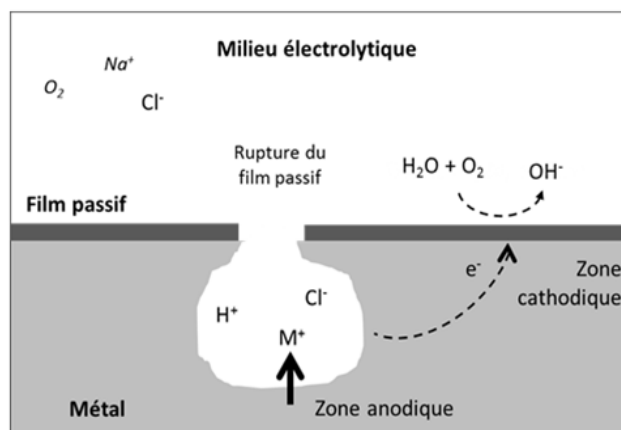
Figure I.1. La corrosion généralisée ou uniforme.



### II.4.2. La corrosion par piqûres :

Est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

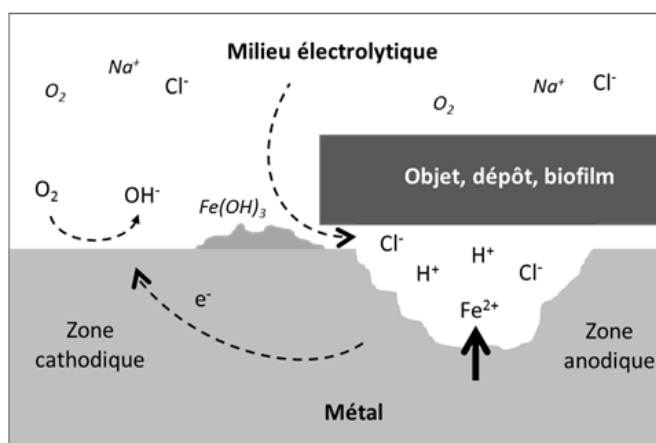
Figure I.2. La corrosion par piqûres.



### II.4.2.1. La corrosion caverneuse :

Est dûe à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

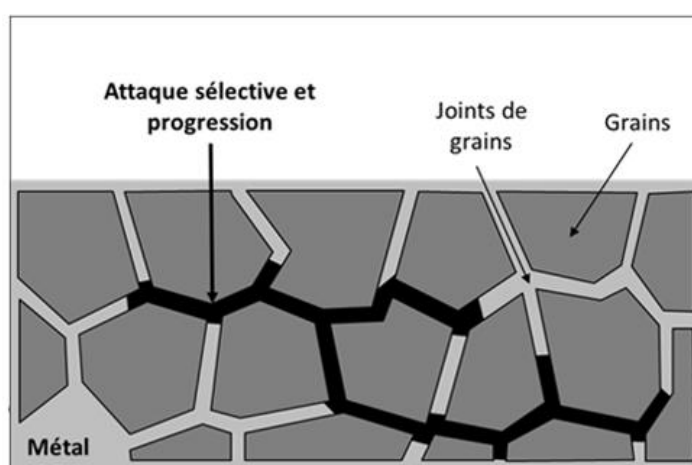
Figure I.3. La corrosion caverneuse.



### II.4.2.2. La corrosion intergranulaire :

Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

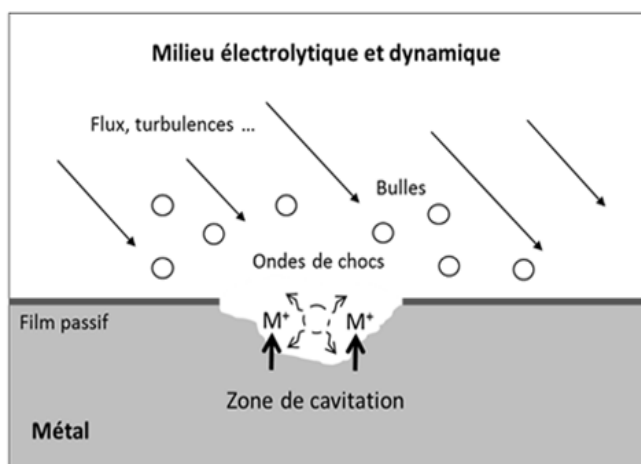
Figure I.4. La corrosion intergranulaire.



### II.4.2.3. La corrosion-érosion :

Est dûe à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

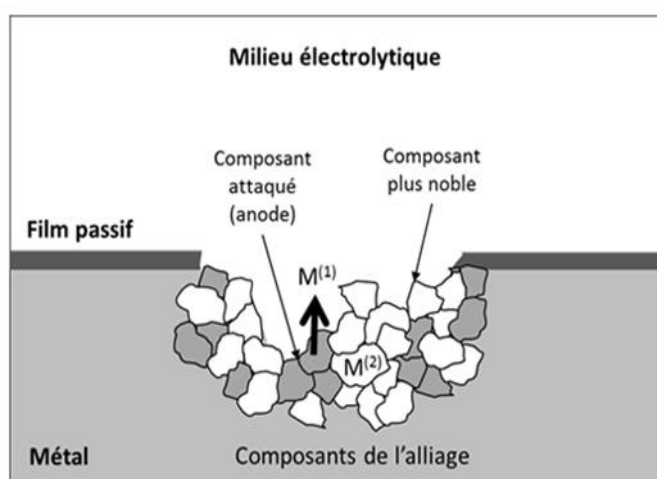
Figure I.5. La corrosion-érosion et la corrosion-abrasion.



### II.4.2.4. La corrosion sélective :

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

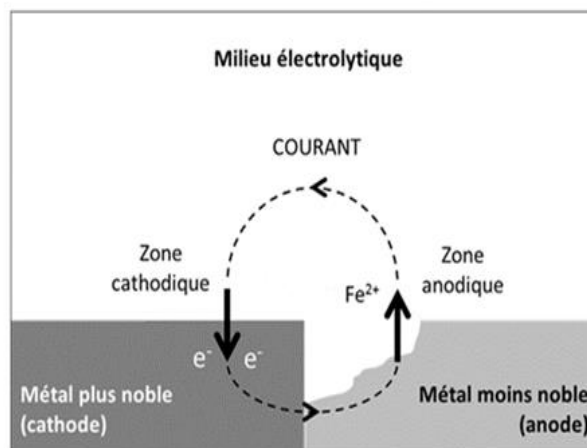
Figure I.6. La corrosion sélective.



### II.4.2.5. La corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

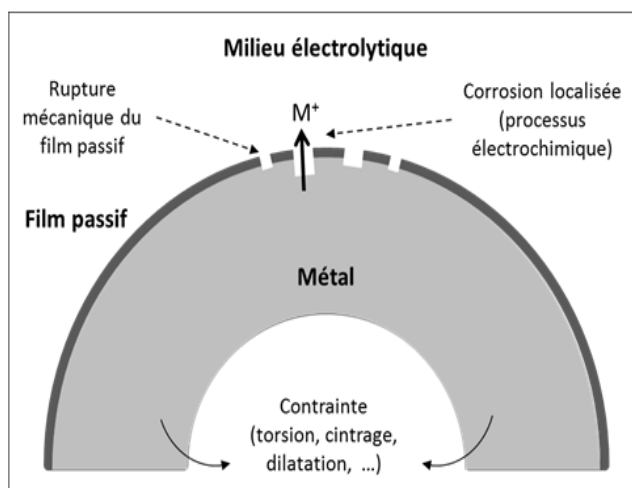
Figure I.7. La corrosion galvanique.



### II.4.2.6. La corrosion sous contrainte :

Est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Figure I.8. La corrosion sous contrainte.



### III. La corrosion marine :

Année après année, le coût de la corrosion marine a augmenté jusqu'à ce qu'il soit estimé aujourd'hui à 4% du produit national brut. Une approche éclairée à la sélection des matériaux, la protection et contrôle de la corrosion est nécessaire pour réduire ce fardeau de gaspillage de matériaux, d'énergie et de l'argent.

De nombreux types d'attaques destructrices peuvent se produire à des structures, des navires et autres équipements utilisés dans le service de l'eau de mer. Le terme « corrosion aqueuse » décrit la majorité des problèmes rencontrés en contact avec l'eau de mer. Les métaux exposés près des côtes, et à la corrosion du sel chaud dans les moteurs fonctionnant à la mer sont également exposés à la corrosion aqueuse [12].

#### III.1. L'eau de mer :

L'eau de mer est un milieu très complexe contenant de nombreux éléments en solution. Les plus abondants sont répertoriés, dans le tableau I.5. D'autres éléments mineurs sont sous forme dissoute, colloïdale ou en suspension (dont les animaux, végétaux ou leurs résidus), minérale ou organique et des gaz dissous. La corrosivité de l'environnement marin est la combinaison de différentes actions ; chimique et électrochimique par réaction des alliages avec l'eau de mer ; Mécanique par l'action des vagues et des courants sur les structures induisant des efforts dynamiques et quasi statiques ; Biologique par fixation de micro-organismes et par les modifications du milieu dues aux produits de leur métabolisme [10].

Un litre d'eau de mer contient environ 30 à 40g de sels dissous et seulement une dizaine de milligrammes de matières en suspension. En fait, si la masse totale des sels dissous peut varier, l'analyse d'échantillons d'eau provenant de différentes parties du globe a montré que le rapport des concentrations des différents éléments est stable. Ainsi, la mesure de la concentration d'un des constituants permet de connaître les autres éléments [13].

**Tableau I.5. Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer [14].**

<i>Ion ou molécule</i>	<i>Teneur, en g /kg, d'eau de mer</i>
$Na^+$	10.77
$K^+$	0.399
$Mg^{2+}$	1.290
$Ca^{2+}$	0.412
$Sr^{2+}$	0.008
$Cl^-$	19.354
$Br^-$	0.067
$F^-$	0.0013
$HCO_3^-$	0.140
$SO_4^-$	2.712
$H_2 BO_3$	0.0257

### III.2. La corrosion par l'eau de mer :

La corrosion par l'eau de mer qui est une corrosion aqueuse, est un procédé électrochimique. Tous les métaux et alliages en contact avec l'eau de mer, ont un potentiel électrique spécifique (ou potentiel de corrosion) à un niveau spécifique de l'acidité ou de l'alcalinité de l'eau de mer.

L'eau de mer, en raison de sa teneur en chlorure, est un électrolyte très efficace. L'omniprésence d'oxygène dans des atmosphères marines, des embruns et des zones d'éclaboussures sur la ligne d'eau, et parfois de manière surprenante, à des profondeurs beaucoup plus grandes, augmente l'agressivité de l'attaque du sel. La concentration différentielle de l'oxygène dissous à la ligne de flottaison ou dans une gouttelette de pulvérisation de sel crée une cellule dans laquelle l'attaque est concentrée là où la concentration d'oxygène est la plus faible. Les fissures qui permettent la pénétration d'eau et de chlorures mais qui excluent l'oxygène deviennent rapidement anodiques et acides et constituent des points de départ cachés de la corrosion [12].

### III.3. Les facteurs influençant la corrosion de l'eau de mer [10] :

#### III.3.1. La salinité :

La salinité est définie par la masse totale en gramme de sels inorganiques contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates étant remplacés par des oxydes, les bromures et les iodures par leurs équivalents en chlorures et les matières organiques étant oxydées. La salinité peut varier suivant les zones géographiques et les saisons (apport d'eau douce, fonte de glace, précipitations, évaporation ...).

L'évaporation de l'eau et les précipitations modifient la concentration des espèces en surface, cette variation affecte environ une centaine de mètres. Le déversement des eaux douces dans l'eau de mer apporte des constituants différents et peut modifier le rapport des concentrations des différents éléments.

Les principaux effets des chlorures sur la corrosion :

L'agressivité du milieu marin est due à l'abondance de Cl, principalement présent sous forme de NaCl et de  $MgCl_2$ . Ses principaux effets sur la corrosion sont :

- L'augmentation de la conductivité de l'électrolyte. La très faible résistivité de l'eau de mer (de l'ordre de  $20\Omega.cm$  alors que celle de l'eau douce est environ cent fois supérieure) rend actif un couplage galvanique sur de plus grandes distances. Cependant, cette faible résistivité est bénéfique dans le cas de l'utilisation de la protection cathodique.
- Leur action sur la rupture des films passifs. Dans le cas par exemple des aciers inoxydables et de l'aluminium, une salinité élevée favorise le développement des piqûres et des cavernes par destruction de la couche passive.

#### III.3.2. Concentration en dioxygène dissous :

L'eau de mer contient de nombreux gaz dissous dont le dioxygène. Il est l'un des moteurs principaux de la corrosion dans l'eau de mer, sa teneur est liée aux échanges avec l'atmosphère, aux phénomènes d'oxydation, à la respiration des organismes vivants et à la photosynthèse. La concentration en dioxygène dissous varie selon le lieu géographique la

profondeur et la saison, depuis des zones totalement désaérées jusqu'à des zones sursaturées ; les eaux de surfaces ayant une concentration en dioxygène proche de la saturation. La valeur de la solubilité du dioxygène dans l'eau de mer est fonction de la température et de la salinité.

Pour la majorité des métaux, leur oxydation est d'autant plus importante que la concentration en dioxygène dissous est élevée, jusqu'à atteindre un maximum pour une teneur aux environs de la saturation.

### III.3.3. Le pH :

Le pH se situe entre 7,5 et 8,5. Il varie peu, l'eau de mer est un électrolyte tamponné par l'équilibre du système  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ . Dans ce domaine de pH, la forme prépondérante est l'ion hydrogénocarbonate (à 20°C, les pourcentages molaires sont : 1%  $\text{CO}_2$  libre, 92%  $\text{HCO}_3^-$ , 7%  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Le pH est modifié dans le cas d'oxydation de la matière organique avec production de  $\text{CO}_2$ . Dans le cas de modification de la concentration de  $\text{CO}_2$  due à la photosynthèse, dans le cas de précipitation de  $\text{CO}_3^{2-}$  et évidemment dans le cas de rejets industriels polluants. Celui-ci peut atteindre des valeurs plus basses dans les zones anoxiques avec formation d'hydrogène sulfuré. En surface, l'échange de  $\text{CO}_2$  avec l'air est important et peut légèrement modifier le pH, mais cette variation n'a pas d'effet direct sur la corrosion.

### III.3.4. La température :

La température des océans est dépendante des échanges thermiques entre les masses d'eaux océaniques et l'environnement. Au cours d'une année, la température des eaux de surface subit des variations suivant la latitude (quelques degrés Celsius dans les zones équatoriales, une dizaine dans les zones tempérées).

Il est difficile de dissocier l'action de la température des autres paramètres et d'évaluer son action ; en effet, une augmentation de la température entraîne une diminution de la concentration en dioxygène dissous, une augmentation de l'activité biologique et une modification des équilibres chimiques, comme ceux impliqués dans la précipitation du dépôt Calco magnésien ; autant de paramètres qui peuvent jouer un rôle important dans les cinétiques de corrosion ou de protection.

### III.4. Conditions thermodynamiques des réactions de corrosion [10]:

Au cours du temps. Le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable. Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état désordre maximal lors d'une réaction spontanée. L'énergie libre du système diminue. Une réaction spontanée n'est donc chimiquement possible que si  $\Delta G < 0$ , l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre :  $\Delta G = 0$ .

### IV. Nature électrochimique de la corrosion :

#### IV.1. Réaction de corrosion :

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydant du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Les métaux se corrodent en milieu aqueux par un procédé électrochimique, dans lequel la perte de métal réelle se produit par dissolution des ions métalliques chargés,  $M^{n+}$ , et la production d'électrons comme suit.



Dans le cas du cuivre, il donne :



Toute réaction qui libère des électrons, comme ci-dessus, est appelée « réaction anodique ». Pour que le processus de corrosion continue, les électrons libérés par la réaction anodique doit être consommé par une réaction cathodique se produisant simultanément sur la surface métallique, ce qui implique des espèces chimiques présentes dans l'environnement aqueux environnant[15].

#### IV.2. Réactions anodiques :

La réaction anodique de la dissolution du métal produit un composé qui agit de différentes façons dans le processus de corrosion :

- a) Aller dans la solution et le taux de perte de métal peut être élevé, par conséquent, des problèmes opérationnels graves peuvent se produire.
- b) Ou de rester sur la surface métallique sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde (film insoluble) ; si elles forment un film adhérent, non-poreux, on peut protéger le métal contre la corrosion rapide.

Dans l'eau de mer, le produit de corrosion initial est le chlorure cuivreux, le CuCl, formé par la réaction suivante :



le chlorure cuivreux est légèrement soluble dans le chlorure de sodium dilué et réagit pour produire de l'oxyde cuivreux, également appelé cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , constituant principal des écailles épaisses), qui, en présence d'eau de mer, sera oxydé par la suite à l'hydroxyde cuivrique ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), Atacamite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) ou malachite ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) [16]. En raison de sa complexité, le comportement de polarisation anodique du cuivre pur dans les milieux de chlorure a reçu une attention considérable dans la littérature. Les réactions sont considérées comme étant réversibles et toutes sont universellement supposées être sous contrôle mixte (réactions électrochimiques limité à la fois par transfert de charges et le transport de masse) proche du potentiel de corrosion [17], où les différents mécanismes de la formation de  $\text{CuCl}^-$  sont présentés dans le tableau I.6.

**Tableau I.6. réactions partielles anodiques du cuivre en milieu chlorure.**

Mécanisme 1	$\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2^- + \text{e}^-$	Formation directe de $\text{CuCl}_2^-$ espèces du métal
Mécanisme 2	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	La dissolution du cuivre sous forme d'ions cuivreux dans une étape.
	$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2^-$	
Mécanisme 3	$\text{Cu} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-$	Formation de $\text{CuCl}_2^-$ les espèces de la CuCl.
	$\text{CuCl} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2^-$	

Le contrôle de la diffusion dans l'électro dissolution de Cu a été attribué soit au transport de  $\text{Cl}^-$  de la solution vers la surface de l'électrode ou bien au transport de  $\text{CuCl}_2^-$  de l'électrode vers la solution [18].

### IV.3. Réactions cathodiques :

En milieu aéré, la réaction cathodique couplée à la dissolution anodique du cuivre est la réduction de l'oxygène dissous. La réaction globale pour la réduction de l'oxygène implique un échange de quatre électrons, conduisant à la production d'ions hydroxyle (ou des molécules d'eau à faible pH). Cette réduction peut avoir lieu en une seule étape, avec un transfert de quatre électrons (réaction (1-4) et (1-5)), ou en deux étapes, chacune comportant deux électrons (réactions (1-6) et (1-7)) :



La réaction cathodique est dominée par la réduction irréversible de l'oxygène par l'intermédiaire des connecteurs à deux ou un échange à quatre électrons qui est un transfert de charge limités à des potentiels proches du potentiel de corrosion.

Pour avoir la corrosion, les réactions anodique et cathodique doivent se produire. Les réactions anodiques et cathodiques sont à l'équilibre sur toute la surface métallique.

La réaction anodique ne peut se produire plus rapidement que la réaction cathodique globale. L'apport en oxygène dissous à la surface métallique contrôle très souvent la vitesse de corrosion. Ainsi, les milieux aqueux à forte teneur en oxygène est plus corrosif que les désoxygénés.

Un autre facteur important est la diffusion des molécules d'oxygène dissous dans l'eau est relativement lente. Par conséquent, pour toute teneur en oxygène donné, l'eau courante entraînera des taux de corrosion plus élevés que les conditions statiques, car la situation antérieure facilitera l'approvisionnement rapide d'oxygène à la surface métallique.

### IV.4. Nature du film protecteur :

Contrairement à un matériau métallique passif, le cuivre ne peut pas produire un film passif. Mais les produits de corrosion formés sur le cuivre et ses alliages fournissent une protection contre la corrosion. Dans la plupart des cas, le film d'oxyde protecteur sur

le cuivre est l'oxyde de Cu (I) en milieu aqueux à la température ambiante. Ce film adhérent et relativement imperméable agit comme une barrière de diffusion, mais il est facilement affecté par le changement dans des conditions hydrodynamiques.

La bonne résistance à la corrosion des alliages de cuivre dans l'eau de mer est liée à la formation d'un film protecteur des produits de corrosion dans les premiers stades de l'exposition. On considère généralement que la partie intérieure du film est constituée d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) avec de l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) apparaissant dans la partie extérieure du film, et que le film contient des ions métalliques ainsi que des chlorures, hydroxydes et carbonates [19]. Bien que ce film se développe lors d'un contact initial avec de l'eau oxygénée, il peut prendre plusieurs semaines pour que le film soit entièrement protecteur. Lorsque le film est entièrement développé et atteint l'état d'équilibre, le taux de corrosion est généralement très faible.

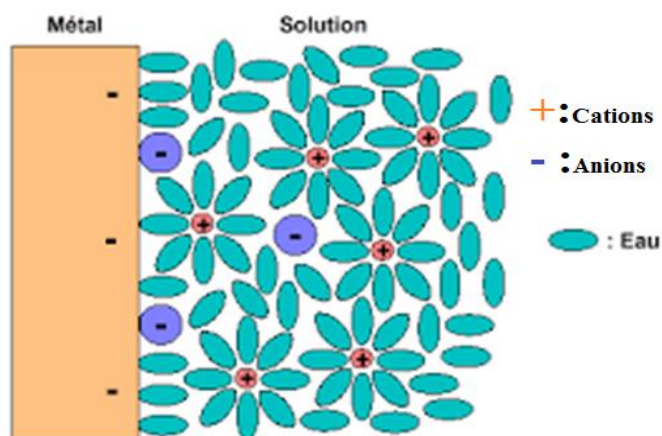
### V. L'interface métal-solution :

#### V.1. Description de 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,  $C_{dc}$ , [20]. La double couche est constituée de trois zones (figure I.9) :

- **La zone compacte de Stern** : d'épaisseur de quelques dizaines 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 Helmotz** : 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.

Figure I.9. Double couche schématisée à l'interface métal-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 [21].

### VI. Les techniques électrochimiques :

L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur des réducteurs ont été réalisés par des méthodes électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique (Tafel) et résistance de polarisation) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

### VI.1. Méthodes stationnaires :

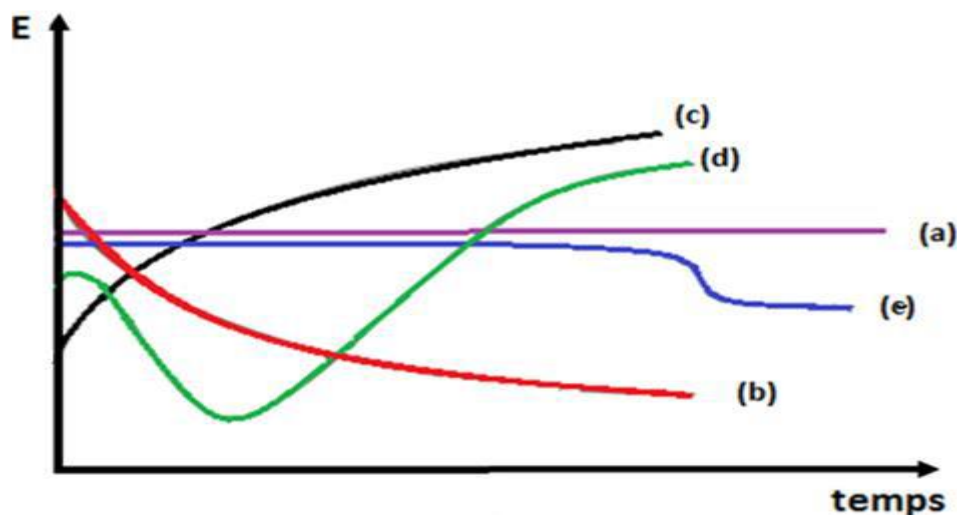
Ces techniques permettent d'étudier un système électrochimique qui se trouve à un état pseudo-équilibre.

#### VI.1.1. Evolution du potentiel libre :

Le suivi temporaire du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface métallique en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive, ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention du régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Il est appelé potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), potentiel à circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

Les différents types de courbes qui peuvent être rencontrés habituellement sont présentés sur la figure I-10 [22] [23].

**Figure I.10. Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement [22].**



(a) : Le potentiel est constant ; l'interface ne se modifie pas au cours de temps.

(b) : Le potentiel ne fait que décroître ; le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal.

(c) : Le potentiel croit ; le matériau se passive, il s'anoblit. Ceci peut être dû à la présence des produits de corrosion formés en surface.

(d) : La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.

(e) : L'interface métal/électrolyte, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

### VI.1.2. Polarisation potentiodynamique (méthode des droites de Tafel) :

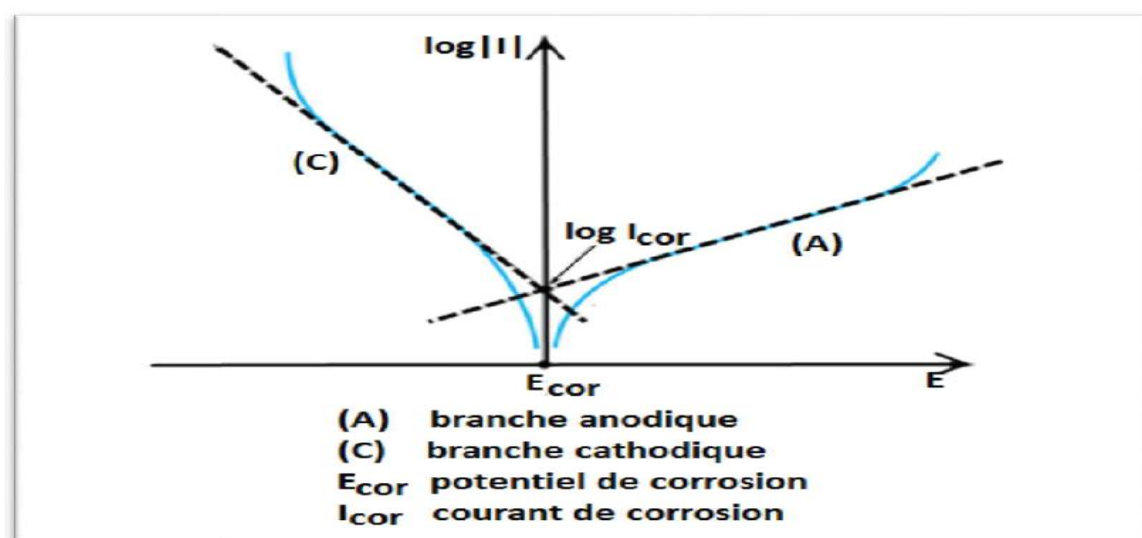
Cette méthode permet la détermination rapide de la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de films protecteur. Mais reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles ayant des cinétiques différentes. Le principe repose sur une cinétique d'activation des réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans le processus de corrosion.

Dans ce cas, la relation courant-tension de Butler-Volmer est appliquée [24] [25] :

$$I_{\text{réaction}} = I_0 \left( e^{\frac{\alpha n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}} - e^{-\frac{\beta n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}} \right)$$

La courbe de polarisation  $I = f(E)$  présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion domaine anodique ou domaine cathodique ( $|\eta| \gg 100 \text{ mV}$ ), une portion linéaire dite droite de Tafel dont les pentes sont proportionnelles aux coefficients de transfert  $\alpha$  et  $\beta$  [24]. L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion, tel schématisé sur la figure I.11.

**Figure I.11. Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel [26].**



### •Polarisation anodique

Pour  $E \gg E_{\text{corr}}$ , on peut négliger le terme cathodique de l'équation Butler simplifiée et devient :

$$I = I_a = I_{\text{corr}} e^{\frac{\alpha n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}}$$

Soit en terme logarithmique décimal

$$\text{Log } I = \log I_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F (E - E_{\text{corr}})}{2.3 RT}$$

$$E - E_{\text{corr}} = a + b_a \log I$$

Avec,  $b_a$  constante anodique de Tafel tel que

$$b_a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F}$$

### •Polarisation cathodique

Pour  $E \ll E_{\text{corr}}$ , la réaction anodique est négligeable, l'équation de Butler –Vollmers 'écrit :

$$I = I_c = I_{\text{corr}} e^{-\frac{\beta n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}}$$

Qui deviendra en terme logarithmique décimal :

$$E - E_{\text{corr}} = b - b_c \log |I|$$

Avec,  $b_c$  constante cathodique de Tafel tel que :

$$|b_c| = \frac{2.3 RT}{\beta n F}$$

L'extrapolation de ces droites à  $E_{\text{corr}}$ , où elles se coupent, permet d'atteindre l'intensité du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) comme le montre la figure I.11. A ce point on a :

$$I = I_a + I_c = 0 \Rightarrow I_a = |I_c| = I_{\text{corr}}$$

Dans la plupart des cas, la réaction cathodique de corrosion ne modifie pas substantiellement la surface de l'électrode de travail (production de l'hydrogène actif). Par contre, la réaction anodique comprend souvent une étape de dissolution de l'électrode et de dépôt d'oxyde qui modifie la surface de travail métal-solution.

#### ➤ Domaines d'application et limite de la méthode

Cette méthode est pertinente dans la zone d'activation mais lorsque la passivation du métal a lieu, la loi de Tafel ne s'applique pas [26]. L'écart d'erreurs du courant de corrosion et du potentiel de corrosion provient de plusieurs phénomènes [27] tels que :

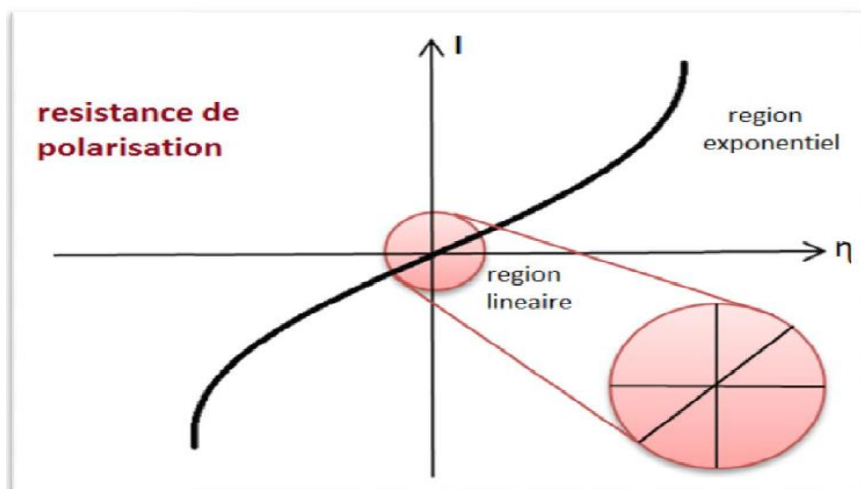
la contribution de la chute ohmique, le transfert de matière, la complexité des réactions, l'activité de la surface, la formation du film superficiels.

### VI.1.3. Résistance de polarisation :

La méthode de polarisation linéaire est supposée être en mesure de s'affranchir de ces obstacles car elle ne considère qu'un domaine limité, au voisinage immédiat du potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$  [28].

En 1938, Wagner et Traud ont été les premiers qui ont développés la théorie du potentiel mixte pour les réactions électrochimiques et indiquent qu'en limitant la polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion  $\mp 20$  mV [27], il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodique et d'assimiler la courbe  $I = f(E)$  à une droite Figure I.12 [28] [29].

**Figure I.12. la courbe  $I=f(\eta)$  illustre le domaine linéaire de la résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion [29].**



En 1957 Stern et Geary ont établi leur relation en appliquant un développement limité au premier ordre de l'expression de Butler au voisinage du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  :

On a

$$e^{\frac{2.3\eta}{ba}} = 1 + \frac{2.3\eta}{ba} \quad \text{et} \quad e^{\frac{-2.3\eta}{bc}} = 1 - \frac{2.3\eta}{bc}$$

D'où la formule de Stern et Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{ba \ bc}{2.3 (ba+bc)} \frac{I}{n}$$

En pratique, on préfère utiliser le rapport ( $\eta/I$ ) que Stern a appelé « résistance de polarisation »

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI}\right)_{E_{\text{corr}}}$$

Le courant de corrosion relié à la résistance de polarisation, est donné par la relation Stern et Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{ba \ bc}{2.3 (ba+bc)} \frac{1}{R_p}$$

Où

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

Où

$$B = \frac{ba+bc}{2.3 (ba+bc)}$$

B: est la constante de Stern et Geary peut être déterminé en utilisant les coefficients de Tafel anodique (ba) et cathodique (bc) [30][27]. Elle permet de calculer le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de  $R_p$ , tangente à l'origine de la courbe intensité-potentiel du système considéré [31].

L'avantage de cette technique est sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel de  $\mp 20\text{mV}$  par rapport au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et permet de tracer la courbe dans les conditions quasi-statiques d'équilibre [32] (voir Figure I-13).

### ➤ **Domaine de validité de la méthode**

L'équation de Stern et Geary n'est valable que dans les cas de corrosion généralisée sous contrôle d'activation ; elle ne constitue pas un moyen sûr pour évaluer des vitesses de corrosion localisée (piques, corrosion sous contraintes,...) [33]. Certains auteurs [34] ont montré que les courbes de polarisation ne sont linéaires que dans un domaine de potentiels de  $\mp 10\text{mV}$ , et présentent une erreur de 1.8% [27].

### VI.2. Méthodes transitoires : Spectroscopie d'impédance électrochimique :

#### VI.2.1. Définition :

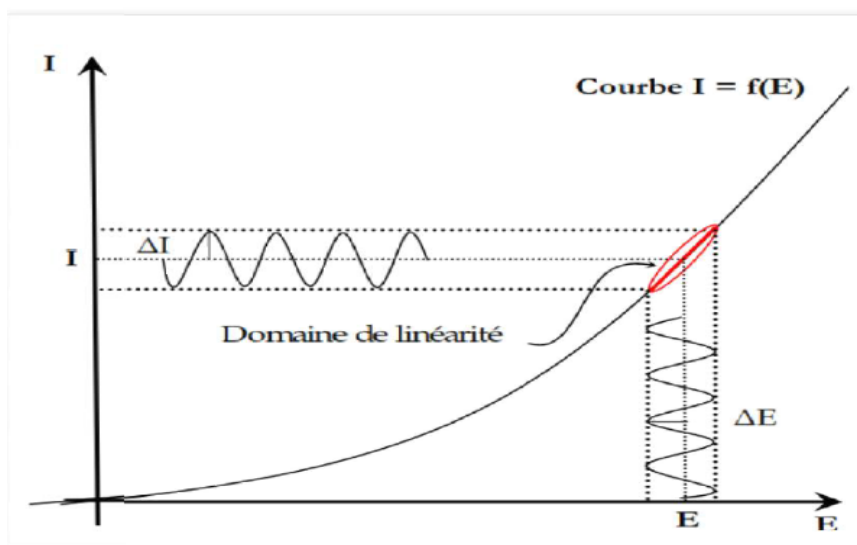
La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales [35, 36]. Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique (figure I-13) en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides (transfert de charge) se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transfert de masse) ont lieu à basses fréquences [37]. Elle permet, sous certaines conditions d'identifier les différentes étapes réactionnelles intervenant dans un mécanisme [38]. Elle se prête également particulièrement bien à la modélisation [39].

#### VI.2.2. Principe :

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une perturbation 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 [40]. Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) (figure I.13) [41].

**Figure I.13.** Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement [42].



Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  ( $\omega$  étant la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ )) autour du point de fonctionnement ( $E_0, I_0$ ) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\omega t}$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega)$$

Avec,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Z_{Re}$  la partie réelle et  $Z_{Im}$  la partie imaginaire de l'impédance  $Z(\omega)$ .

$Z(\omega)$  est caractérisé par :

Son module

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2}$$

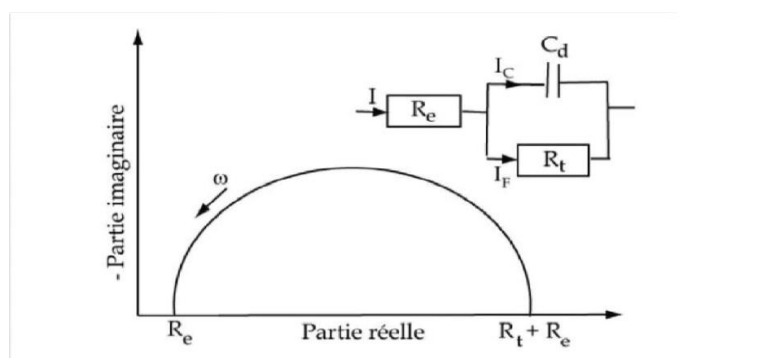
Et sa phase

$$\tan \varphi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} = \frac{1}{\omega RC}$$

### VI.2.4. Circuit électrique équivalent :

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 [43].

**Figure I.14. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [43].**



La résistance  $R_e$  correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie (avoir une bonne conductivité de l'électrolyte signifie l'obtention d'une valeur de  $R_e$  faible). Elle représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe [44].

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de  $R_{lc}$  conjointement à une diminution de  $C_{dc}$ . L'analyse des spectres d'impédance dans le plan de Nyquist  $Z$  pour différentes concentrations en produit anticorrosion met bien en évidence la formation d'une couche protectrice [45].

### VI.3. Techniques gravimétriques

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [40]. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta P$  subie par un échantillon de surfaces  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution

corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta P}{\Delta t \cdot S}$$

V peut être exprimé en  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

### **VII. Protection par revêtements - Revêtement métallique :**

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

#### **VII.1. Les revêtements anodiques :**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base

#### **VII.2. Les revêtements cathodiques :**

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [7].

### **VIII. Les inhibiteurs de corrosion :**

#### **VIII.1. Définition :**

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans parfois y participer eux-mêmes. La nature des inhibiteurs et les mécanismes d'inhibiteurs sont très variés, un classement des inhibiteurs est donné selon les mécanismes réactionnels. Les principaux sont d'adsorption, de passivation, de précipitation d'un film (précipitation de complexes à la surface du métal), et d'élimination d'un agent corrosif applicable en système fermé comme par exemple l'élimination de l'oxygène à l'aide de scavangers. On peut souvent attribuer plusieurs mécanismes d'action à un inhibiteur donné. En effet, les inhibiteurs sont

spécifiques à un type d'alliage et un type de milieu, en milieux liquides, ils sont dits cathodique, anodique ou mixtes selon qu'ils agissent plus spécialement sur la réaction cathodique, anodique ou sur les deux en même temps en diminuant la densité du courant de la (ou des) réaction (s) concernée (s).

Certains inhibiteurs anodiques peuvent avoir un effet passivant, c'est-à-dire contribuer à la formation d'une couche, de surface passive et protectrice.

Des inhibiteurs peuvent également être ajoutés en phase gazeuse : les phénomènes d'adsorption ou (et) de formation des couches de surfaces protectrices gouvernent leurs mécanismes d'action. Le degré de l'efficacité d'inhibiteurs caractérisant le ralentissement de la corrosion, dépend de la concentration de l'inhibiteur et est généralement exprimé par [46] :

$$\% \text{ Efficacités} = 100 \times \frac{V_a - V_b}{V_a}$$

$V_a$  : vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

$V_b$  : vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

### VIII.2. Utilisations :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

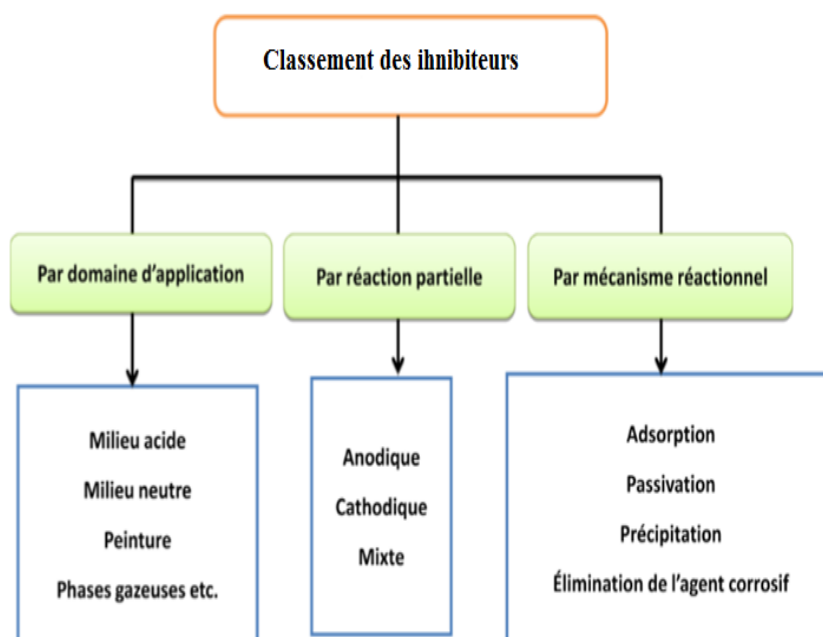
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux procédés industriels, eaux de chaudières, ect).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. Dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Les peintures ou les inhibiteurs de corrosion sont additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [47].

### VIII.3. Classification des inhibiteurs :

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel [7].

Figure I.15. Classement des inhibiteurs de corrosion.



### IX. Comment contrôler la corrosion marine ?

Il existe cinq méthodes principales pour contrôler la tendance des métaux à se corroder dans l'eau de mer :

- Par isolement du métal corrosif de l'eau de mer par la peinture ou un autre revêtement
- Modification du potentiel du métal jusqu'à un point où la corrosion cesse, par la tension ou le couplage impressionné à une anode sacrificielle.
- En rendant le métal passif, en utilisant des inhibiteurs de corrosion.

- Modification du pH de l'environnement local par dosage chimique.
- Et enfin, en faisant un changement à un matériau plus résistant à la corrosion.

L'utilisation de matériaux non métalliques, y compris les composites peut offrir une solution pour certaines applications [12].

**Chapitre II :**  
**Techniques de caractérisations**  
**des matériaux**

### I. 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, est faite en premier lieu. En second lieu, nous avons décrit les techniques d'études.

### II. Equipements électrochimiques :

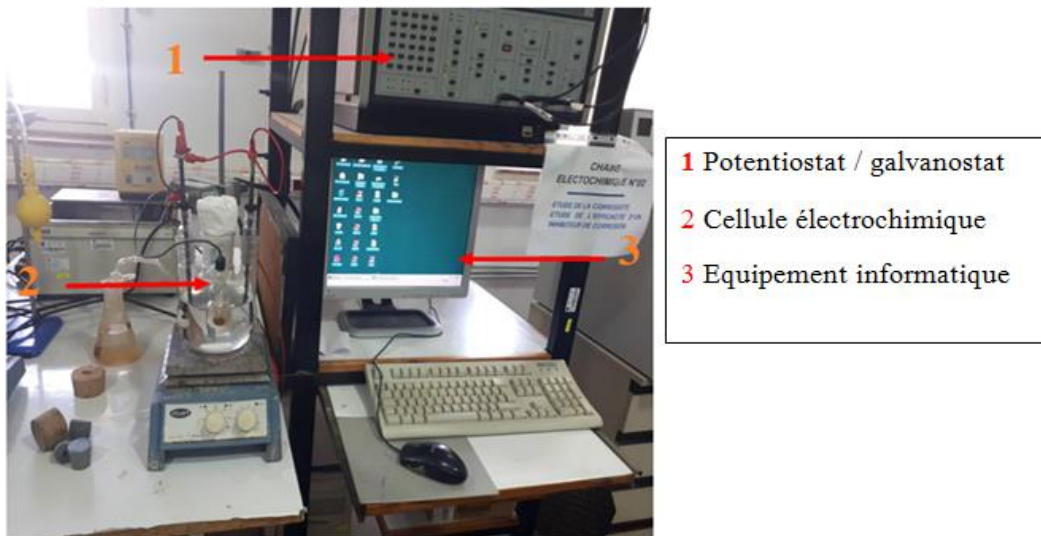
Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage de mesure électrochimique du laboratoire de corrosion du Centre de Recherche et Développement-CRD-Boumerdès.

#### II.1. Chaîne de mesure électrochimique:

Une photographie de la chaîne est donnée dans la figure II.1 et comprend les composants suivants :

- ✓ **Potentiostat / galvanostat de type EGG model 273A :**  
Il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- ✓ **Electromètre de type EGG model 273A :**  
C'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le potentiostat / galvanostat.
- ✓ **Analyseur de fonction de transfert SOLARTON, modèle SI 1255 :**  
Il est nécessaire pour les mesures d'impédance électrochimique. Il permet d'imposer une excitation à l'aide d'un courant alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquence.
- ✓ **Equipement informatique :**  
Comprend un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettant d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques.

Figure II.1. Photographie de la chaîne électrochimique utilisée.

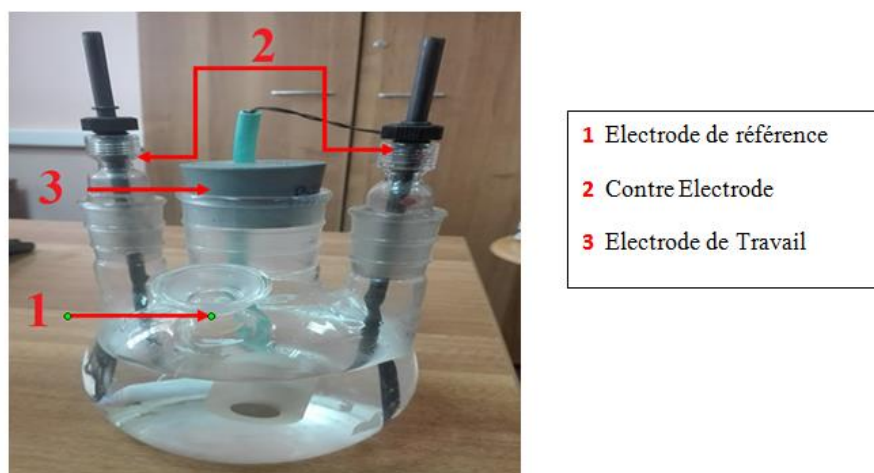


### II.1.2. Cellule électrochimique :

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance de 1000 ml, munie de cinq orifices.

- ✓ L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail en bronze.
- ✓ Deux orifices, de part et d'autre de l'orifice central, qui sont destinées aux passages des électrodes auxiliaires en graphite.
- ✓ Un orifice pour le passage de l'électrode de référence au calomel saturée en KCl, notée ECS.

Figure II.2. Cellule électrochimique.

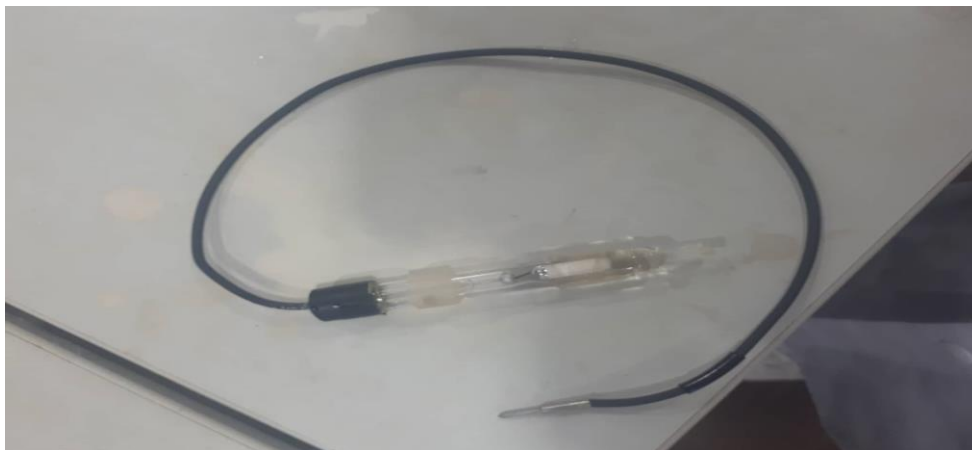


La cellule électrochimique contient 3 types d'électrodes :

➤ **Electrode de référence :**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), schématisée par la séquence électrochimique  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$ . Celle-ci présente un potentiel de +0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique, provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence associée, et cela par une meilleure conception de la cellule de l'appareillage.

**Figure II.3. Electrode de référence.**



➤ **Electrode auxiliaire (contre électrode) :**

Les contre électrodes utilisées sont des électrodes inattaquables en graphite. Elles permettent la mesure de l'intensité de courant qui traverse la cellule et elles sont placées parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

Figure II.4 .Contre électrodes en graphite.



➤ **Electrode de travail :**

Le matériau utilisé dans ce travail est un alliage de cuivre (bronze) Cu-Sn destiné pour l'utilisation marine.

**a-Composition du matériau :**

La composition du bronze obtenues par fluorescence X est regroupée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) du bronze obtenue par FX.

Les éléments	Pourcentage massique %
Al	<0,001
Si	0,103
P	0,025
S	0,028
Ti	0,001
V	<0,001
Cr	0,0010
Mn	0,011
Fe	0,032
Co	<0,001

Ni	1,036
Cu	82,4824
Zn	0,101
Zr	0,010
Nb	0,005
Mo	0,005
Sn	8,9506
Sb	0,021
Pb	7,212
Bi	<0,001
Somme	100

### b-Préparation de l'électrode de travail :

Le matériau est découpée mécaniquement à partir d'une plaque de bronze, l'échantillon est 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, il subit 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.
- ✓ 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.

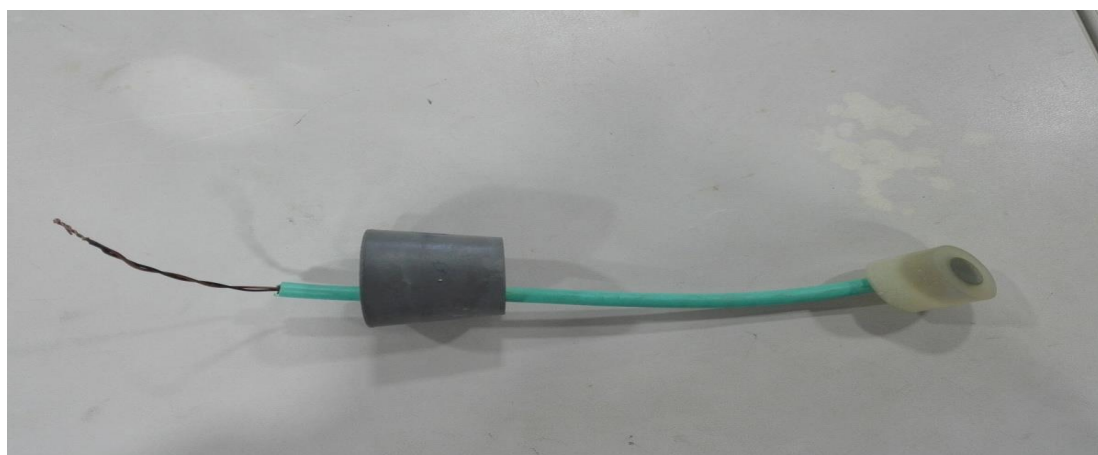
**Figure II.5.** Polisseuse mécanique manuelle (GP20, GRANDER POLISHER).



## Chapitre II : Techniques de caractérisations des matériaux

L'échantillon soudé à un fil électrique, l'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable constituée d'Araldite et de 1/6 de durcisseur, telle qu'une seule face de 1,75 cm<sup>2</sup> de surface soit exposée au milieu agressif (voir figure II.6.)

**Figure II.6. Electrode de travail en bronze.**



Avant chaque manipulation, l'échantillon est soigneusement poli mécaniquement avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (400, 600, 800, 1000,1200) sous écoulement d'eau puis rincés à l'acétone et à l'eau distillée. Cette étape est délicate vu l'importance de l'état de surface dans les phénomènes de corrosion.

### II.2.3. Milieu d'étude :

Le milieu d'étude est l'eau de mer. Les propriétés de l'eau de mer sont regroupées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2. Propriétés d'eau de mer.**

Milieus	PH	Température	Le lieu et la date
Eau de mer	7.2	16° C	Boumerdès le 04/03/2019 A 9h 20min

### III. Techniques électrochimiques :

L'étude du comportement électrochimique du bronze 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.

#### III.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP) :

L'électrode de travail immergée dans un électrolyte et couplée à un à circuit ouvert, développe une différence de potentiel. Cette dernière est mesurée par rapport à cette électrode de référence.

C'est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut déterminer sa valeur en suivant l'évolution du potentiel en fonction du temps  $E=f(t)$ . Cette mesure est faible avant de réaliser les tests électrochimiques, elle permet d'avoir une première idée sur le comportement de l'électrode en présence d'un milieu corrosif, d'autres part, elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

#### III.2. Technique de Tafel :

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des traces potentiodynamiques sur l'échantillon de bronze nu à différents états de surface.

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de  $\pm 250\text{mV}$  autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse  $0.166\text{ mV/s}$ . Ce type de courbe permet de déterminer la densité du courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

#### III.3. La Résistance de polarisation linéaire :

La technique de polarisation linéaire  $E = f(I)$ , consiste à balayer un potentiel dans un domaine de  $\pm 250\text{mV}$  par rapport au potentiel de corrosion.

## Chapitre II : Techniques de caractérisations des matériaux

Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de 0.166 mV/s. La représentation graphique dans le domaine du potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Cette technique à l'avantage d'être rapide et non destructive. Les courbes courant-tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquées.

### III.4.Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides (transfert de charge) se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transfert de masse) ont lieu à basses fréquences.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus après 1h de stabilisation du potentiel à circuit ouvert (OCP). Le tableau II.3 regroupe les paramètres de mesure de l'impédance ainsi que la mesure du potentiel à circuit ouvert.

Tableau. II.3. paramètres de mesures électrochimiques.

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel à circuit ouvert $E_{C_{corr}}$	Potentiel à circuit ouvert	$E(I=0)$
	Poids équivalent de bronze	31.5g
	Densité du bronze	8.88g/cm <sup>3</sup>
	Temps de stabilisation	3600 s
	Potentiel de l'électrode de référence ESC par rapport à l'électrode H <sub>2</sub>	241mv/ENH
	Vitesse de balayage du potentiel	0.166 mV/s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Fréquence	100KHzà0.009Hz
	Amplitude du signal	5mV
	Potentiel de travail	$E_{corr}$

### IV. Techniques de caractérisation :

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation impliquées pour caractérisation : analyse structurale (La fluorescence X ), analyse microstructurale (microscope optique, microscope électronique à balayage), analyse électrochimique et l'analyse gravimétrique (mesure de la perte de poids).

#### IV.1. Analyse structurale- La fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

On place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. sous l'effet de ces rayons X les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors de revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et des longueurs d'onde propres. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon et leur concentration massique.

#### IV.2. Analyse microstructurale :

##### IV.2.1. Observation au Microscope Electronique à balayage MEB :

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un microscope de marque QUANTA 650 du laboratoire des rayons X, (voir figure II.8) .

Le principe de MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons finement focalisé qui balaie la surface de l'échantillon (voir figure II.7). 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.

Figure II.7. Schéma explicatif du principe physique du microscope électronique à balayage.

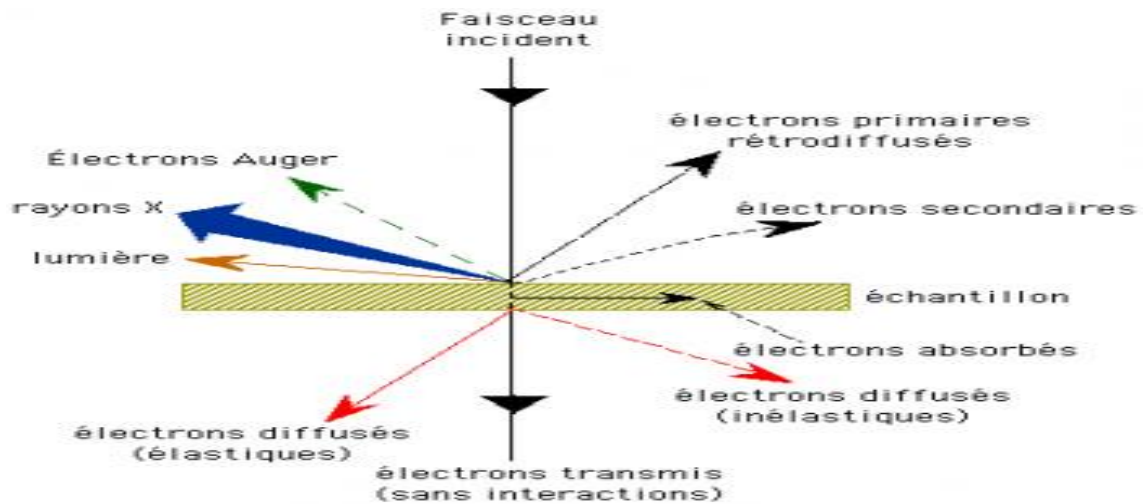
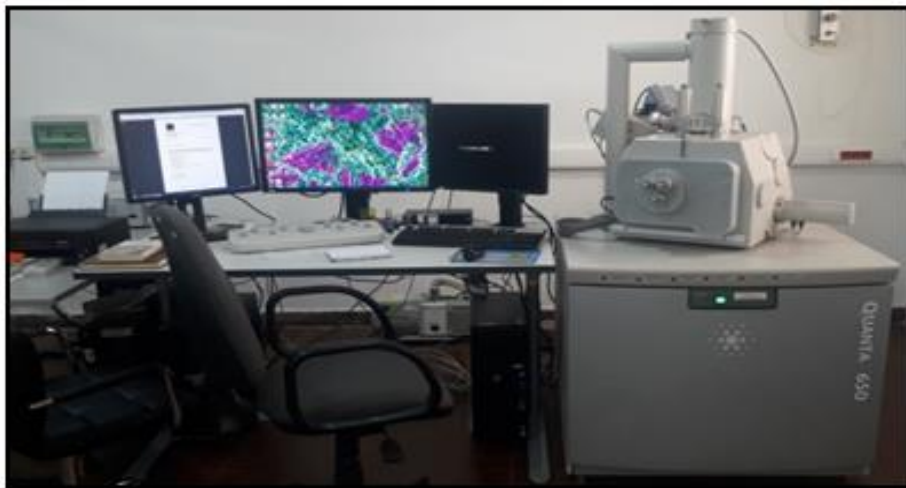


Figure II.8. Microscope Electronique à balayage MEB-QUANTA 650.



### IV.2.2. Observation au microscope métallographique :

Le microscope optique est un système à lentilles, dont le but d'obtenir une image agrandie de l'objet observé. Les coupons à observer sont placés devant le premier groupe optique appelé « objectif » (voir figure II.9).

**Figure II.9. Microscope optique OLYMPUS DP12.**



### IV.3. Analyse gravimétrique :

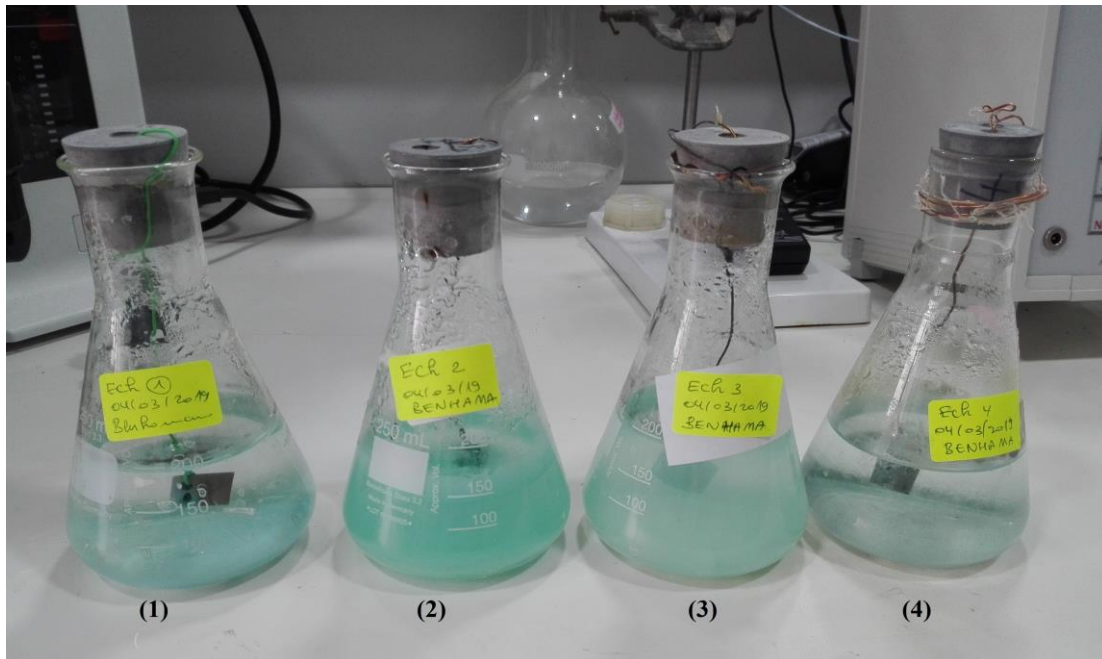
Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Dans notre travail, nous avons préparé quatre échantillons, dans des Erlenmeyer fermés de 100 ml, en immergeant le bronze (Cu-Sn) dans un premier temps dans une solution de l'eau de mer, cet échantillon nous servira de témoin. Les trois autres échantillons sont préparés en ajoutant à la solution qui contenait de l'eau de mer, un inhibiteur qui est l'oxygène scavenger à différentes concentrations (voir tableau II.4. et figure II.10). Nous notons que nous avons effectué un bon polissage de 800, 1000 et 1200, pour tous les échantillons avant de les soumettre à ces différentes concentrations de l'inhibiteur.

**Tableau II.4. Conditions de mesure de perte de masse.**

Echantillon	Concentration de l'inhibiteur (ppm)
1	Témoin
2	50
3	100
4	200

Figure II.10. présentation des quatre échantillons étudiés.



Après 34 jours d'immersion dans les solutions, on effectue en premier lieu un lavage avec de l'acide chlorhydrique (HCl 15%) pour enlever les dépôts sur la surface de l'échantillon, puis avec l'eau distillée, en suite on les sèche à l'air pulsé afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

### V. L'évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion :

Après avoir effectué un bon polissage de l'électrode de travail on l'immerge dans une solution de l'eau de mer (1000ml) sans inhibiteur. Après 8 heures on injecte 500 ppm de réducteur d'oxygène (l'oxygène Scavenger), cette concentration est considérée comme un traitement de choc.

Après 33 heures d'immersion dans la solution eau de mer+ inhibiteur (solution 1), On effectue un prélèvement de 300 ml, et on rajout une solution d'eau de mer sans inhibiteur de même quantité prélevée (300ml) à la solution 1. Des prélèvements après 56 heures et 80 heures d'immersion sont effectués de la même manière.

### **VI.L'Oxygène Scavenger :**

#### **VI.1.Définition :**

Est une substance chimique utilisée pour réduire ou éliminer complètement l'oxygène dans les fluides et les espaces fermé afin de prévenir la corrosion induite par l'oxygène.

Il est également connu comme absorbeur d'oxygène, son caractère cathodique lui permet de s'associer à l'oxygène et de former des composés-sels inoffensifs

#### **VI.2.Propriétés :**

Aspect : liquide de couleur jaune .

Gravite spécifique à 25°C : 1,25 – 1,35 g/cm<sup>3</sup>.

PH : 4,0 – 5,0.

Soluble dans l'eau.

#### **VI.3.Composition de l'inhibiteur Oxygène Scavenger :**

Bisulfite d'ammonium 40-70 %.

L'ion ammonium quaternaire 1-5 %.

Benzylalkylen 10-16 diméthyles, chlorures 1-5 %.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

### I. Introduction :

Ce chapitre a pour but essentiel de présenter les résultats électrochimiques concernant le comportement du bronze dans l'eau de mer à différentes durées d'immersion, ainsi que l'efficacité de l'oxygène Scavenger, comme inhibiteur de corrosion sur le bronze.

Nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et méthodes de caractérisation de surface (MEB, FX). Tous les résultats obtenus après les essais expérimentaux sont présentés sous forme de graphes et des tableaux puis discutés.

### II. Evaluation gravimétrique de l'inhibition de la corrosion :

L'étude de l'action inhibitrice sur la corrosion du bronze par gravimétrie est effectuée à température de 20°C, pour une durée d'immersion de 34 jours. Le tableau III.1 regroupe les valeurs des vitesses de corrosion calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations de l'inhibiteur 50 ppm (Echantillon 2), 100ppm (Echantillon 3) et 200 ppm (Echantillon 4). L'échantillon 1 sert de témoin puisque le bronze est immergé dans l'eau de mer en absence de l'inhibiteur.

**Tableau III.1. Les vitesses de corrosion obtenues par mesures gravimétriques après 34 Jours d'immersion.**

	P <sub>i</sub> (g)	P <sub>f</sub> (g)	ΔP	S (mm <sup>2</sup> )	t (jours)	V <sub>corr</sub> (mm/an)	V (MPY)	Efficacité (%)	Observation (vitesse de corrosion)
Ech 1	12,7349	12,6178	0,1171	7,712	34	0,1835	7,2244	-	Elevée
Ech 2	12,3725	12,2913	0,0812	7,739	34	0,1268	4,9921	30.90	Modérée
Ech 3	18,0371	17,8819	0,1552	17,336	34	0,1082	4,2598	41.04	Modérée
Ech 4	7,3112	7,2675	0,0437	5,619	34	0,0940	3,7007	48.77	Modérée

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta P}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \times 0.365$$

Δt : durée d'exposition (jour).

ΔP : perte de masse (mg),

S : surface exposée (cm<sup>2</sup>),

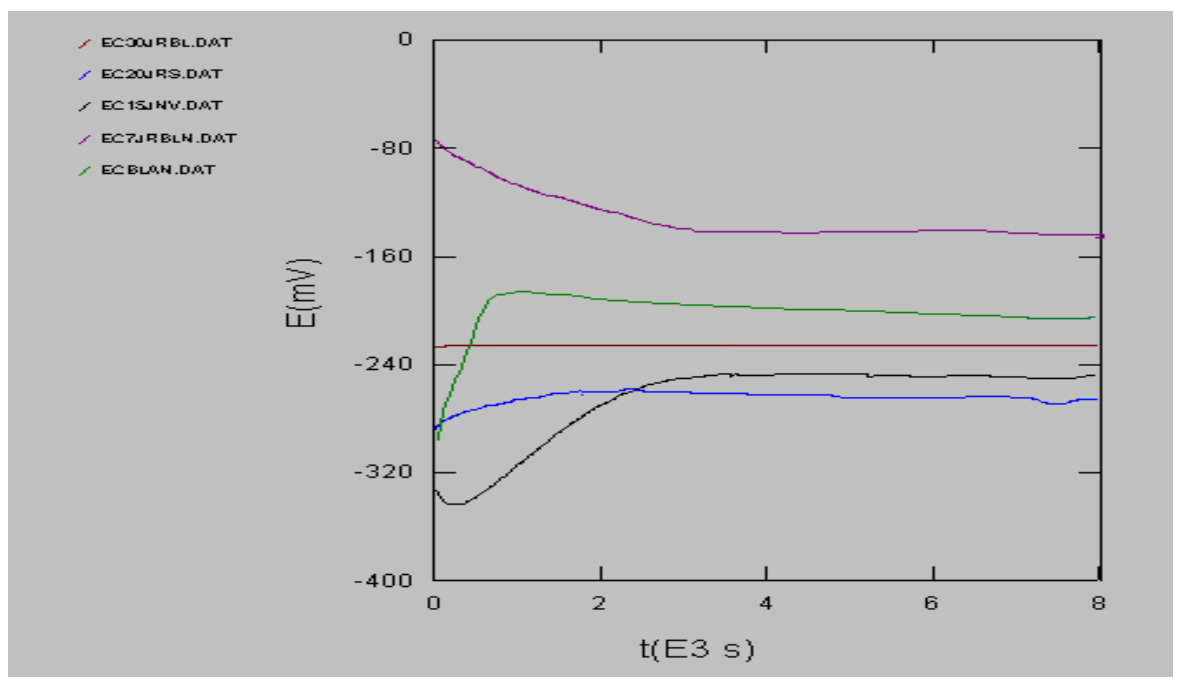
ρ : densité du métal (8.88 g/cm<sup>3</sup>),

Après nettoyage des coupons en bronze nous avons calculé les vitesses de corrosion, en utilisant la formule ci-dessus, pour l'ensemble des échantillons. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.1, une vitesse de corrosion élevée a été obtenue pour l'échantillon témoin qui est de 7,2244 MPY soit 0,1835 mm/an. Après injection de 50ppm de l'oxygène scavenger la vitesse atteint les 4.9921 MPY soit 0.1268 mm/an, cette vitesse est considérée modérée. A 100 ppm, la vitesse obtenue est de 4.2598 MPY soit 0.1082 mm/an, après injection de 200 ppm de l'oxygène scavenger la vitesse obtenue est de 3.7007 MPY soit 0.0940 mm/an, cette vitesse est considérée modérée selon la NACE RP0775-99. L'efficacité de traitement à 100 ppm est de 41.04 % et à 200 ppm est de 48.77%. l'oxygène scavenger a réagi efficacement sur l'oxydation du bronze immergé dans l'eau de mer saturée en O<sub>2</sub> dissous.

### III. Potentiel du Circuit Ouvert (OCP) :

Avant d'étudier le comportement du bronze dans l'eau de mer, 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 indirect des phénomènes se développant sur cette surface. Cette évolution est représentée par la figure III.2:

Figure III.1. Potentiel libre du bronze dans l'eau de mer



Les résultats d'OCP obtenus pour le bronze immergé dans une solution l'eau de mer ont été regroupés dans le Tableau III.2 :

**Tableau III.2.Paramètres électrochimiques obtenus par l'OCP .**

Paramètres Electrolyte	Temps d'immersion (jour)	Temps de stabilisation (s)	$E_{OCP}(V/ECS)$
Eau de mer saturée en $O_2$	1	7200	-0.209
Eau de mer saturée en $O_2$	7	3600	-0.137
Eau de mer saturée en $O_2$	15	3600	-0.205
Eau de mer saturée en $O_2$	20	3600	-0.217
Eau de mer saturée en $O_2$	30	3600	-0.226

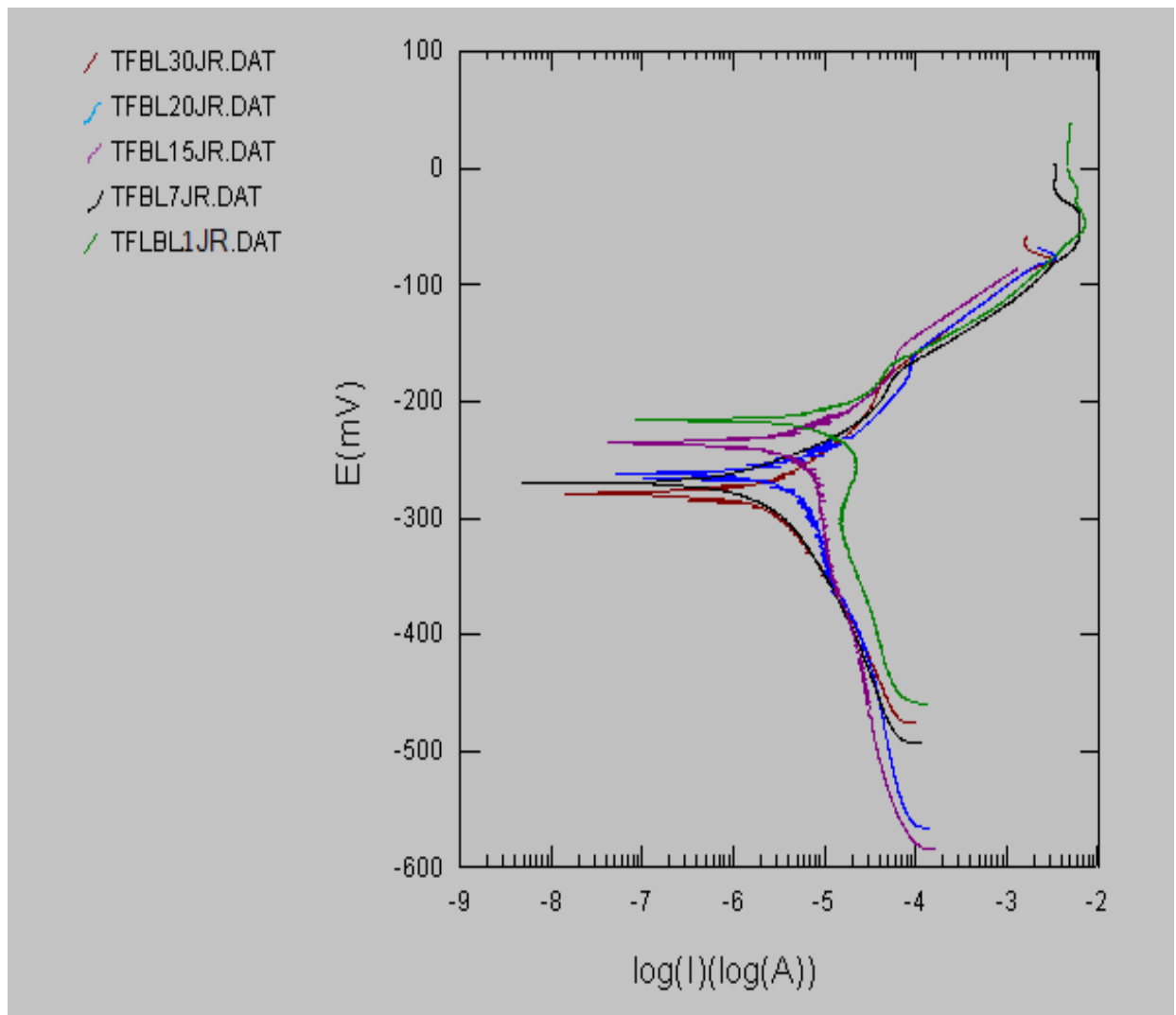
Le bronze immergé dans l'eau de mer saturée par l'oxygène, durant 30 jours, est riche en chlorure montre une variation dans le potentiel de corrosion entre le 1<sup>er</sup> jour et le 30<sup>ème</sup> jour d'immersion. Ce potentiel est influencé par la couche d'oxyde qui s'est formée 24 heures après immersion dans l'eau de mer. Cette couche semi conductrice protège le bronze durant 30 jours, ceci est confirmé par les valeurs du potentiel affichées qui sont plus électrochimiques (plus cathodiques) [-0.226, -0.137] V/ECS.

Le 1<sup>er</sup> jour d'immersion, le potentiel de corrosion du bronze était de - 209 mV/ESC, cette valeur atteint les - 226mv/ESC au bout de 30 jours.

#### IV. Courbes de polarisations potentiodynamique (Tafel) :

La Figure III.2 représente les tracés de Tafel donnés par le bronze immergé de 1 à 30 jours dans l'eau de mer. Les courbes superposées montrent des potentiels de corrosion dans un intervalle de -250 à 250 mv/OCP.

Figure III.2. Courbes de polarisation du bronze dans l'eau de mer.



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

Du 7<sup>ème</sup> au 20<sup>ème</sup> jour, ce potentiel devient plus noble et tend vers des valeurs plus électropositives (voir tableau III.2 OCP)

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par la technique de Tafel sont présentées dans le tableau III.3 :

**Tableau III.3. Paramètres électrochimiques obtenus par la technique Tafel.**

Electrolyte \ Paramètres	$i_{cor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$V_{corr}$ (MPY)	Observation (vitesse de la corrosion)
Bronze immergé dans l'eau de mer 1 jour	5.88	0.066	2.598	Modérée
Bronze immergé dans l'eau de mer 7 jour	2.26	0.014	0.551	Faible
Bronze immergé dans l'eau de mer 15 jour	3.954	0.019	0.748	Faible
Bronze immergé dans l'eau de mer 20 jour	2.942	0.017	0.669	Faible
Bronze immergé dans l'eau de mer 30 jour	4.499	0.030	1.181	Modérée

Sur la base des résultats obtenus par la technique de Tafel appliquée sur le bronze immergé dans l'eau de mer sur une durée allant de 24 heures à 30 jours, nous constatons ce qui suit :

- Le bronze immergé 24 heures a donné une vitesse de corrosion de 2.598 MPY soit 0.066 mm/an, cette vitesse est considérée comme étant modérée selon la Norme NACE RP 0775-99.
- Le bronze immergé 7 jours dans l'eau de mer a représenté une surface couverte par la couche d'oxyde de cuivre (alliage dominant la composition de notre bronze), ce qui a fait chuter l'intensité du courant de corrosion de 5.88  $\mu A/cm^2$  (1<sup>er</sup> jour) à 2.260  $\mu A/cm^2$  (7<sup>ème</sup> jour). Cette couche d'oxyde empêche le passage du courant à la surface du bronze et bloque la réaction anodique, raison pour laquelle la vitesse de corrosion devient faible de l'ordre de 0.551 MPY soit 0.014 mm/an.
- La couche d'oxyde persiste le 15<sup>ème</sup> et le 20<sup>ème</sup> jour d'immersion où nous avons enregistré une stabilité dans les valeurs des paramètres électrochimiques, une densité de courant variant entre 2.942 et 3.954  $\mu A/cm^2$  et des vitesses de corrosion allant de 0.017 mm/an à 0.019mm/an soient 0.669 et 0.748, ces vitesses sont faibles selon la NACE RP0775-99.

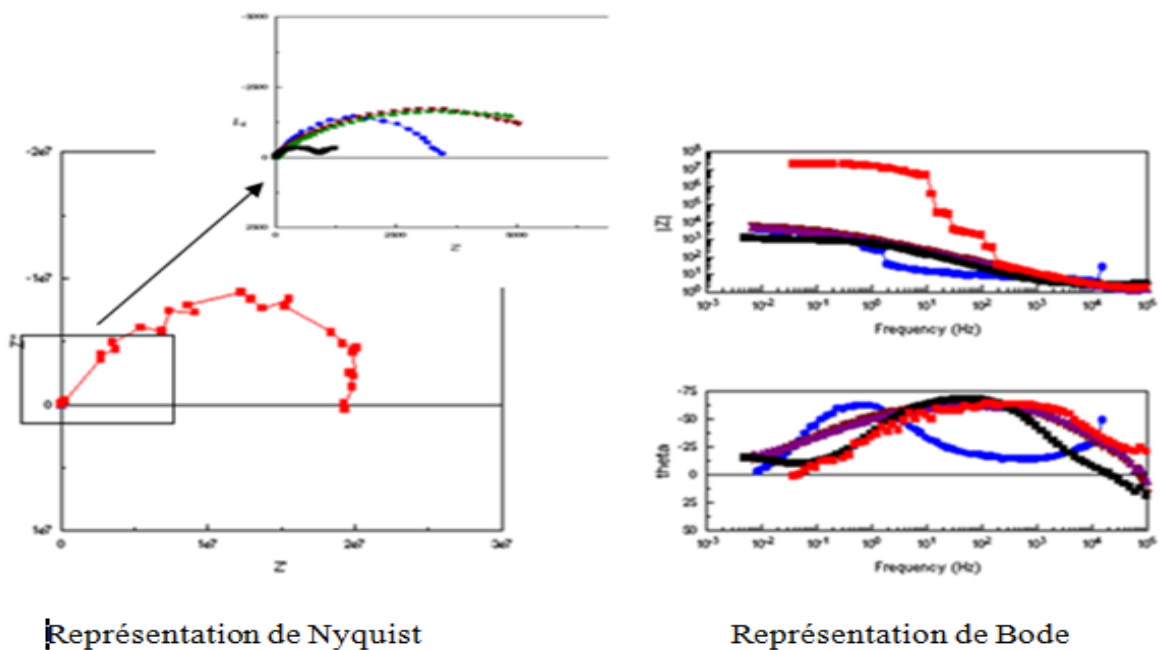
- Au bout du 30<sup>ème</sup> jour, la vitesse de corrosion enregistrée a été de 1.181 MPY, soit 0.030mm/an et une intensité de courant de  $4.499\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , l'augmentation du courant confirme la reprise des réactions anodiques de corrosion de notre matériau (vitesse modérée selon la NACE), interprété par des piqûration par l'effet de l'ion agressif ( $\text{Cl}^-$ ) et ( $\text{O}^{2-}$ ) présent dans l'électrolyte (figure III.5).

### V. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ;

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) 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 réactions de transfert de charges et les réactions de transfert de matière au niveau de l'interface métal/solution.

Les diagrammes d'impédance donnés par la représentation de Nyquist et par la représentation de Bode (figure III.4) donnent des demi-cercles aplatis. Cela s'explique par le fait que la surface du métal est hétérogène. Les diagrammes obtenus par la représentation de Bode montrent la présence une constante de temps.

**Figure III.4. Les diagrammes de Nyquist et Bode du bronze immergé dans l'eau mer.**



Le Tableau.III.4 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques d'impédance: la résistance de la solution  $R_s$  ; la résistance de transfert de charge,  $R_{tc}$  ; la résistance de la polarisation,  $R_p$  ; la capacité de double couche,  $C_{dc}$  et l'angle de déphasage.

**Tableau III.4. Paramètres électrochimiques obtenus par SIE.**

Paramètres Temps	$R_s$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$R_{tc}$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$C_{dc}$ ( $F/cm^2$ )	$\Theta(^{\circ})$
1 jour	0,0027	0,937	0,9397	0,000171	- 67
7 jours	0,0016	$2,16.10^7$	$2,16.10^7$	$5,127.10^{-9}$	-62
15 jours	0.0015	7.136	7.1375	0.00054	-61
20 jours	0.0018	6.238	6.2398	0.00038	-61
30 jours	0.0065	3.398	3.4045	0.00067	-61

Le tableau III.3 donne les paramètres électrochimiques tel que la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  (en  $K\Omega.cm^2$ ), la résistance de solution  $R_s$  (en  $K\Omega.cm^2$ ) et la capacité de la double couche  $C_{dl}$  (en  $farad/cm^2$ ).

Sur la base des résultats obtenus, nous constatons ce qui suit :

- Le bronze immergé 1 jour dans l'eau de mer donne une  $R_p$  de  $0.9397 K\Omega.cm^2$  et une  $C_{dc}$  de l'ordre de  $0.000171 F/cm^2$ .
- Le 7<sup>ème</sup> jour, la  $R_{tc}$  atteint les  $2,16.10^7 K\Omega.cm^2$  après formation d'une couche d'oxyde qui a empêché le passage du courant, une capacité de double couche de l'ordre de  $10^{-9} F/cm^2$  confirme la protection de la surface de bronze par la couche d'oxyde.
- A partir du 15<sup>ème</sup> jour, la résistance de polarisation a chuté à l'influence des ions agressifs  $O^{2-}$  et  $Cl^-$  qui ont attaqué le métal sous la couche d'oxyde, les  $R_p$  varient entre  $[3,40 - 7,13] K\Omega.cm^2$  et  $C_{dc}$   $[0.00038 - 0,00067] F/cm^2$  ont été enregistrées du 14<sup>ème</sup> au 30<sup>ème</sup> jour.

**VI. L'évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion**

Après avoir préparé l'électrode de travail on l'immerge dans une solution de l'eau de mer (1000ml) sans inhibiteur. Après 8 heures on injecte 500 ppm de réducteur d'oxygène (l'oxygène Scavenger), Cette concentration est considérée comme un traitement de choc.

Après 33 heures d'immersion dans la solution eau de mer+ inhibiteur (solution 1), On effectue un prélèvement de 300 ml, et on rajout une solution d'eau de mer sans inhibiteur de même quantité prélevée (300ml) à la solution 1. Des prélèvements après 56 heures et 80 heures d'immersion sont effectués de la même manière.

Les valeurs des vitesses de corrosion, relevées des courbes de polarisation linéaire du bronze, sont regroupées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 : Vitesses de corrosion du bronze immergé dans le milieu d'essai en présence de l'oxygène scavenger en fonction du temps.**

	Blanc								
Temps (h)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4		
V <sub>corr</sub> (mm/an)	0.112	0.119	0.135	0.142	0.161	0.185	0.219		
	500 ppm								
Temps (h)	8	9	10	12	13	14	15		
V <sub>corr</sub> (mm/an)	0.101	0.021	0.023	0.024	0.026	0.029	0.038		
	1 <sup>er</sup> prélèvement								
Temps (h)	33	34	35	39	40	54	55	56	
V <sub>corr</sub> (mm/an)	0.035	0.034	0.031	0.029	0.027	0.026	0.025	0.023	
	2 <sup>ème</sup> prélèvement								
Temps (h)	57	58	60	62	64	78	79	80	
V <sub>corr</sub> (mm/an)	0,024	0,029	0,026	0,025	0,023	0,024	0,022	0,019	
	3 <sup>ème</sup> prélèvement								
Temps (h)	81	82	84	85	87	88	102	103	104
V <sub>corr</sub> (mm/an)	0.023	0.027	0.031	0.029	0.037	0.034	0.042	0.049	0.056

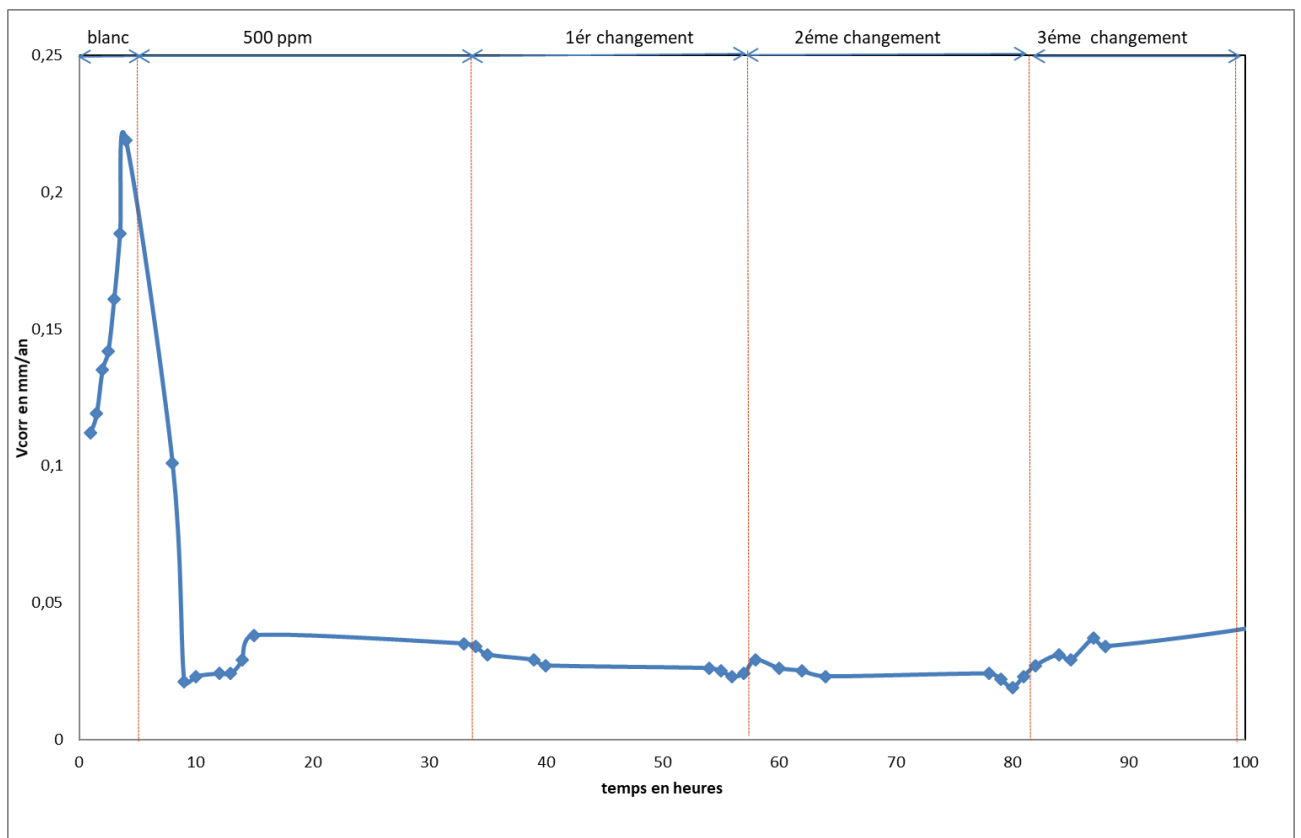
La vitesse de corrosion du métal augmente en fonction du temps d'immersion du bronze dans l'eau de mer non traitée (résultats du test à blanc – Tableau III.5).

En injectant 500 ppm du réducteur d'oxygène (oxygène scavenger), une concentration considérée comme traitement batch ou plus exactement traitement choc, nous constatons une diminution des valeurs de vitesse de corrosion de 0.219 mm/an (Témoin) à 0.021 mm/an après 9 heures d'immersion.

En changeant la solution d'essai afin de donner au test un aspect similaire aux conditions réelles, les valeurs de vitesse de corrosion stabilisent sur une durée de 56 heures. Les valeurs obtenues sont d'une moyenne de  $0.030 \pm 0.005$  mm/an, cette stabilité persiste après le 2<sup>ème</sup> changement de la solution d'essai ce qui fait qu'après 80 heures d'immersion notre alliage est protégé par l'effet du film inhibiteur du réducteur d'oxygène et par la couche d'oxyde formée à la surface du bronze (oxyde de cuivre) qui empêche le passage du courant et bloque les réactions cathodiques jusqu'au 3<sup>ème</sup> changement où nous avons observé une augmentation dans les valeurs de vitesse de corrosion à 0.056 mm/an après 104 heures d'immersion, ce qui peut être dû à un détachement partiel du film protecteur adhérent à la surface du bronze.

Sur la figure III.4., est donnée l'allure de la variation de la vitesse pendant 4 jours d'immersion.

**Figure III.4. La variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.**

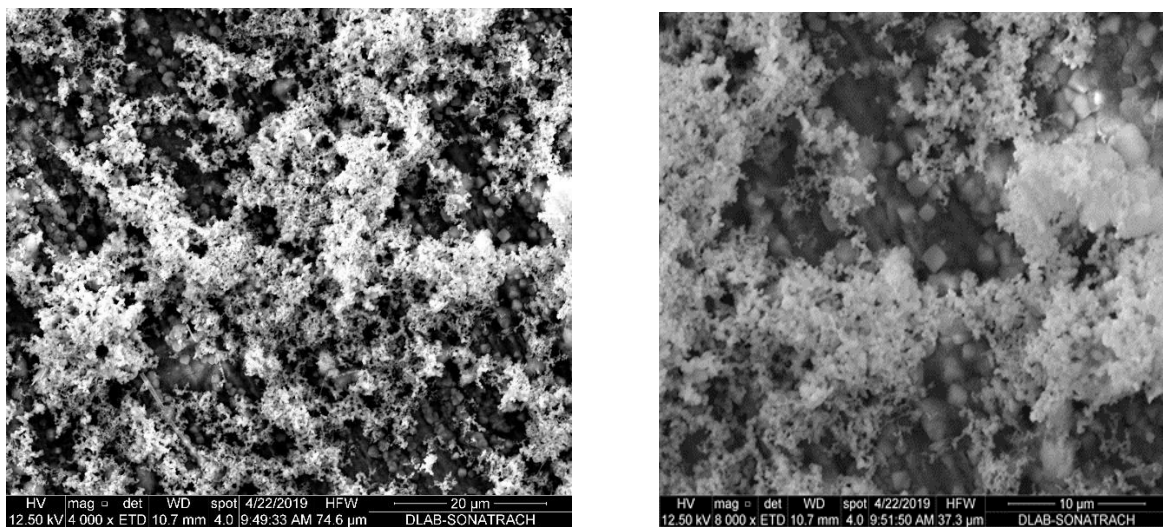


### VII. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film d'oxyde à la surface de bronze, une analyse de surface de l'électrode au cours de son immersion dans l'eau de mer pendant une durée de 34 jours d'immersion, en absence et en présence de l'inhibiteur, a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les morphologies des surfaces observées au MEB sont représentées sur la figure III.5.

**Figure III.5. Image MEB du coupon de bronze après 34 jours d'immersion dans une solution d'eau de mer (en absence d'inhibiteur).**



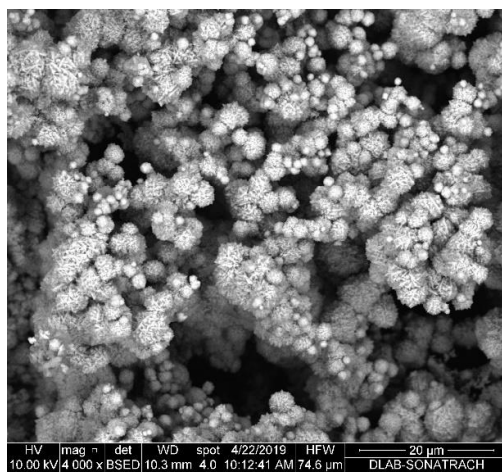
(a)

(b)

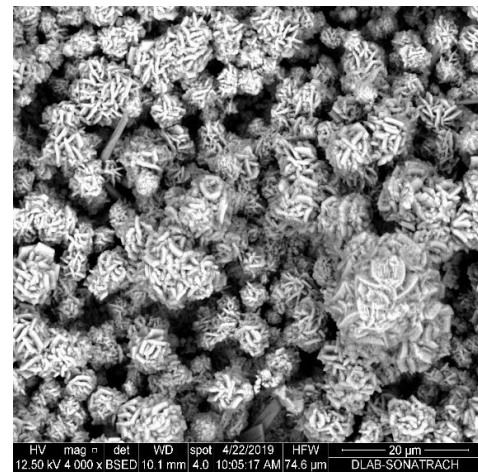
Sur la micrographie, l'observation au MEB de bronze immergée 34 jours dans la solution corrosive montre une corrosion généralisée et uniforme sur toute la surface du métal qui est caractérisée par une couche d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  [49]. Cette couche est formée de grosses et moyennes cristallites. La couche a une épaisseur de plusieurs micromètres. On observe une surface hétérogène de bronze, montre une attaque de la surface par la solution agressive. La morphologie est un agglomérat de grains dont les formes sont moins bien définies. La figure III.5 révèle une microstructure dendritique de la surface de l'électrode de bronze et montre une dégradation de cette dernière. L'observation à l'œil nu de l'électrode montre une couche verte (des oxydes de cuivre) qui couvre la totalité de la surface.

En présence d'inhibiteur, la figure III.6 montre l'état des surfaces de bronze après une immersion de 34 jours dans une solution de l'eau de mer en présence d'inhibiteur à différentes concentrations : 50ppm, 100ppm et 200ppm. Les surfaces sont exemptées de produits de corrosion quand on les compare aux résultats obtenus sur l'échantillon témoin, c'est-à-dire après polarisation dans une solution ne contenant pas l'inhibiteur. Les surfaces ne présentent aucune aspérité et conservent ses aspects initiaux. Ils apparaissent clairement que l'inhibiteur (oxygène scavenger) empêche la corrosion de bronze en bloquant les sites actifs d'alliage, ce qui est en bon accord avec les mesures électrochimiques de la gravimétrie et de la résistance linéaire, présentées dans les parties précédentes. Le film formé est homogène, ce qui confirme que l'électrode est bien protégée, même dans le cas d'oxydation.

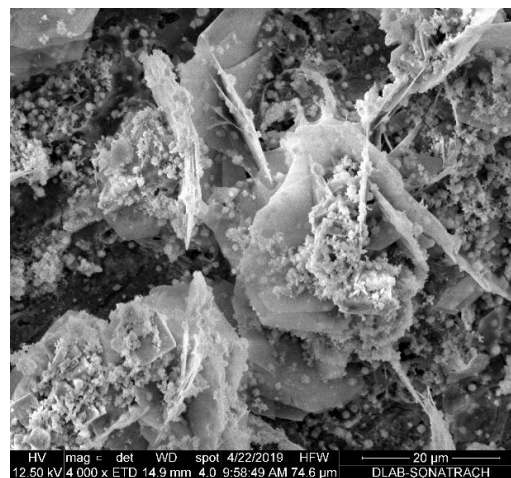
**Figure.III.6. Images MEB des coupons de bronze après 34 jours d'immersion dans une solution d'eau de mer et en présence d'inhibiteur (a) : 50ppm, (b) :100ppm, (c) : 200ppm.**



(a)



(b)

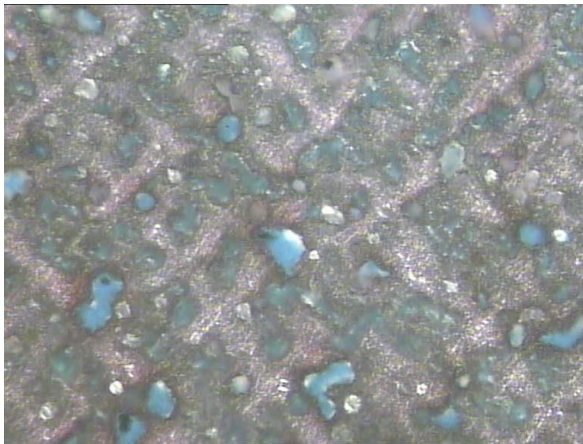


(c)

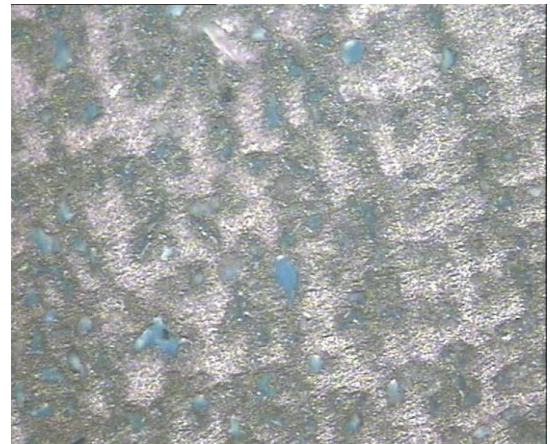
### VIII. Observation par microscope optique

Les images du microscope à deux échelles différentes illustrent la structure de notre bronze après l'attaque chimique.

**Figure III.7. Images du microscope d'un coupon de bronze après l'attaque chimique : (a) : grossissement à 500 et (b) : grossissement à 100.**



(a)



(b)

La morphologie montre réellement l'effet de l'attaque chimique sur la surface du bronze. On observe des zones de couleur bleue gris qui indiquent la présence de produits de corrosion sur la surface de bronze.

# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule sur l'étude de comportement électrochimique de bronze dans l'eau de mer. Différentes techniques électrochimiques ont été utilisées à savoir le suivi de potentiel de corrosion en fonction du temps ; les mesures de polarisation ; de spectroscopie d'impédance électrochimique et de gravimétrie. L'effet de l'ajout d'un inhibiteur de corrosion, en l'occurrence l'oxygène Scavenger, sur le comportement du bronze a été aussi examiné.

Nos résultats montrent que la vitesse de corrosion du bronze diminue en fonction de temps d'immersion dans l'eau de mer. Elle atteint sa valeur minimale, qui est de 0.014 mm/an, au bout du 7<sup>ème</sup> jour. Cette diminution est due à la formation d'une couche d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ ) qui joue le rôle d'un film de passivation. Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), varient en fonction du temps d'immersion dans le milieu agressif, la valeur maximale a été enregistrée au bout du 7<sup>ème</sup> jour. Les diagrammes d'impédance donnés par la représentation de Nyquist donnent des demi-cercles aplatis. Cela s'explique par le fait que la surface du métal est hétérogène.

Par l'ajout d'un inhibiteur (l'oxygène Scavenger) à différentes concentrations à l'eau de mer, des diminutions ont été constatées sur les vitesses de corrosion. Une valeur-minimale est enregistrée à 200 ppm (0,0940 mm/an). L'efficacité de l'inhibiteur est proportionnelle à sa concentration, une valeur de 48.77% d'efficacité est obtenue en présence de 200 ppm de l'oxygène Scavenger.

L'étude de l'évolution de l'efficacité inhibitrice du réducteur d'oxygène, en reproduisant les conditions réelles, est réalisée en injectant 500 ppm de l'inhibiteur considéré comme un traitement de choc. Les résultats révèlent, d'une part, une diminution brutale de la vitesse de corrosion lors de l'injection de l'inhibiteur au bout de 8 heures d'immersion. D'autre part, la stabilisation de cette vitesse durant tous le temps restant. Ce qui fait qu'après 80 heures d'immersion notre alliage est protégé par la formation du film inhibiteur du réducteur d'oxygène et par la couche de passivation formée à la surface du bronze, qui empêche le passage du courant et bloque les réactions cathodiques jusqu'au 3<sup>ème</sup> changement où nous avons observé une augmentation dans les valeurs de vitesse de corrosion à 0.056 mm/an après 104 heures d'immersion, ce qui peut être dû à un détachement partiel du film inhibiteur adhérent à la surface du bronze.

Comme perspectives, ces résultats sont encourageants notamment pour la fabrication des revêtements destinés à la protection du métal de bronze, en incluant l'oxygène Scavenger dans leurs compositions.

**Références**  
**Bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1]. A. Younssi. Mémoire de magister, Etude électrochimique du comportement de l'alliage cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique. UNIVERSITE (20/08/1955) DE SKIKDA .1(2014).
- [2].<https://www.thoughtco.com/bronze-composition-and-properties-603730>.
- [3].M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique a 25°C, Gautier. Villars (1963).
- [4].D. Landot, Electrochimica Acta 32(1987).
- [5].M.D. Pritzker et T.Z.Fahidy. Electrochim. Acta 37 (1992)103.
- [6].K.E.Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, Pure and Appl. Chem.61,19(1989).
- [7].D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux.2(1997).
- [8].H Bensabra. Cours de Corrosion et Protection des Métaux. Université de JIJEL 3(2016).
- [9].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.
- [10].G. Béranger, H. Mazille H. Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et phénomène. Ed. Lavoisier, paris, 203,355,357(2002).
- [11].D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 10, 11, 12(1997).
- [12].<https://www.marinecorrosionforum.org/explain.htm>.
- [13] HORANE R.A. Marine chemistry, the structure of water and the chemistry of the hydrosphere, Wiley-Interscience, (1969).
- [14]. COLLECTIF, «Metals Handbook».Corrosion 9e éd., vol. 13, ASM International, (1987).
- [15]. M. Leonor Carvalho. Corrosion of copper alloys in natural seawater: effects of hydrodynamics and pH. Analytical chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2014). English.

- [16]. M. Pourbaix, Establishment and Interpretation of Potential – pH Equilibrium Diagrams, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, (1974) 384 – 392.
- [17].G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in Chloride media – a critical review, Corrosion Science 46 (2004) 109-135.
- [18].C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, Electrochemical behavior of copper in neutral aerated chloride solution. I Steady-state investigation, Journal of Applied Electrochemistry 18 (1988) 374-383.
- [19].A. H. Tuthill, B. Todd, J. Oldfield, Experience With Copper Alloy Tubing Waterboxes and Piping in MSF Desalination Plants, Proceedings of world congress on desalination and water re-use (1997) 251-270.
- [20].J. Besson. Précis de thermodynamique & cinétique électrochimiques, Ellipses, (1984).
- [21].C. Vargel. Corrosion de l'aluminium, Dunod, Paris, (1999).
- [22]. J. Scully, Corrosion protection : principes Fondamentaux, Masson,(1995).
- [23].B. Korichi,Etude de comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium Al16061 dans un milieu NaCl, en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion (Tartrate de potassium-sodium), Thèse doctorat de l'USTHB (2012).
- [24].P. B. Janssen et M. Peins. Théorie de La corrosion ; Progress in OrganicCoatings, 7 (1979) 113-139.
- [25].J. C. Catonné. Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée, Techniques de l'ingénieur, (12/06/1991).
- [26]. D. Devilliers. Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques ; techniques de l'ingénieur (01/06/1995).
- [27].C. Gabrielli. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion – Techniques stationnaires, (10/06/2010).
- [28].C. Wagner, W. Z. Traud. Electrochemi. 44 (1938)391-402.

- [29].M. E. Mitizithra, F. Deby, J. P. Balayssac, J. Salin, Proposal for an alternative operative method for determination of polarization resistance for the quantitative evaluation of reinforcing steel in concrete cooling towers, *Nuclear Engineering and Design*, 288 (2015) 42-55.
- [30].A. Poursaee. Potentiostat transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete ; *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1451-1458.
- [31].M. Meziane, comportement électrochimique des aciers au carbone en milieu aqueux saturé en CO<sub>2</sub> ; influence des inhibiteurs de corrosion, thèse de Magister de l'Université USTHB (1989).
- [32]. G. C. Whitaker, *Corrosion et protection*, Dunod, Paris (1970).
- [33].P.J. Moreland ; J.C. Rowlands ; *Matériaux et Technique*, (1983) p79-84.
- [34].S. Barnartt. *Corrosion Science*, 9 (1969) p145-156.
- [35].Monk P. M. S. Mortimer R.J., and Rosseinsky D.R., *Electrochromism : Fundamentals and applications*. 2008 : Wiley-VCH.
- [36].Bard A. and Faulkner L., *Electrochemical methods : Fundamentals and applications*. John Miley & sons, Inc. 2001.
- [37].Ribaut C, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [38]. E. Rémita, *Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO<sub>2</sub> dissous*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2007).
- [39].M. Keddou, O. R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981).257.
- [40].L. Laronto-Ronjas, *Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et composition de la surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse*, Thèse de Doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI (2007).
- [41].E. Gonzalez, *Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub>*, Université Toulouse (13 mai 2011).

[42].S. Franger, synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (2001).

[43].N. Josline ; Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Thèse de doctorat Université des Antilles et de Guyane à Cayenne, le 08mars (2013).

[44]. M. Lebrni, Synthèse et étude physicochimique de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, thèse de Doctorat de l'université des sciences et Technologies de Lille (2005).

[45]. K. Morakchil, A. Hamel, A. Zazoua, R. Khaerrat, caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement ; Revue des Energies Renouvelables, 11 (2008) 357-362.

[46].F. Ropital, corrosion et dégradation des matériaux métalliques, 106, paris, (2009) .

[47]. C.fiaud, Inhibiteur de corrosion, Université Pierre et Marie, ENSC, Paris Technique de l'ingénieur, Traite corrosion-Vieillessement, Vol. Cor 1005,(2006), pp 1-14.

[48]. <https://www.corrosionpedia.com/definition/1966/oxygen-scavenger>.

[49]. Z. Khiati. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole, l'université pierre et marie curie l'université des sciences et de la technologie d'Oran (Algérie), 73,74 (2013).

Annexe :

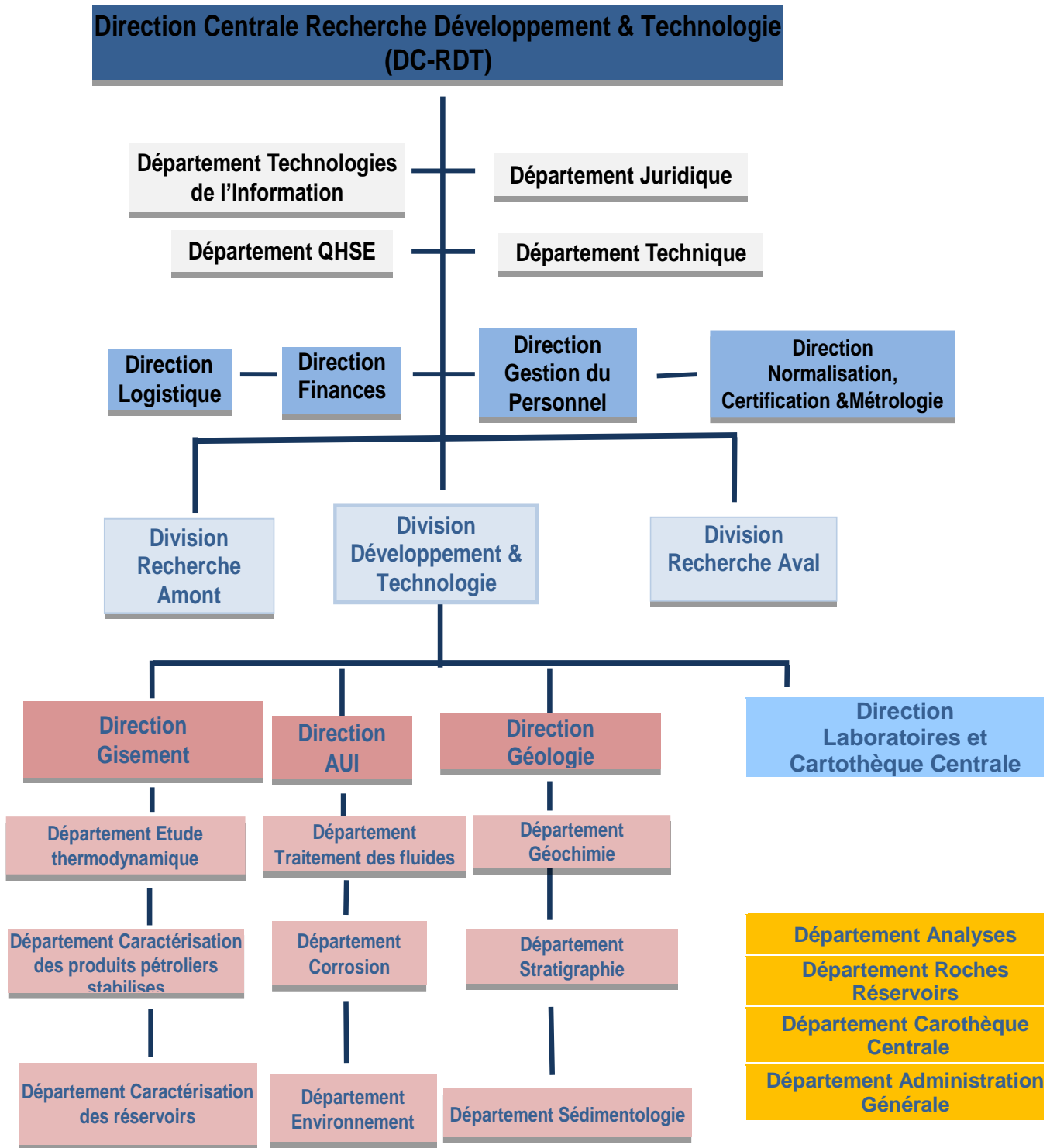
Présentation de centre de  
recherche et développement

Le Centre de Recherche, Développement et Technologie a été créé en 1973 à Dar El Beida, et a été installé à Boumerdès en 1975 ; cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la SONATRACH, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier.

La Division Centre de Recherche, Développement et Technologie est organisée en plusieurs directions opérationnelles situées à Boumerdes. Ses missions se situent dans le cadre général de la recherche, de l'exploitation et de développement des gisements d'hydrocarbures et sont résumées dans les points suivants :

- ❖ Développer et promouvoir la recherche et développement avec la participation des entreprises concernées.
- ❖ La performance des services d'analyse, d'expérimentation, la recherche et développement des études liées à l'exploration, la production des hydrocarbures ainsi que le transport de gaz naturel liquéfié.
- ❖ Fournir le support et l'évaluation scientifiques pour la résolution des problèmes qui nécessitent des études et analyses plus particulièrement pour les travaux et le suivi géologique.
- ❖ Intervention à tous les niveaux en commençant du forage jusqu'au client demandeur de service.

La Division Centre de Recherche et Développement est organisée selon l'organigramme présenté à la page suivante.



## **RESUME**

Le cuivre et ses alliages connaissent de nombreuses applications industrielles et plus particulièrement les alliages binaires cuivre étains utilisés dans les industries chimiques et les applications marines. Ils sont soumis à des conditions corrosives de plus en plus sévères, à l'exemple de l'eau de mer. L'objectif de ce travail est l'étude et la caractérisation, par des méthodes électrochimiques, de la corrosion de bronze dans l'eau de mer. Deux cas sont considérés dans ce travail : en employant l'eau de mer en absence d'un inhibiteur de corrosion puis en présence de l'oxygène Scavenger comme inhibiteur.

Les mesures électrochimiques, dans l'eau de mer ont permis l'étude du comportement à la corrosion de bronze et ont montré qu'elle est fonction de ses constituants et des facteurs de corrosion (pH, température, durées d'immersion). Les résultats expérimentaux obtenus montrent une vitesse de corrosion élevée en absence d'inhibiteur de corrosion dans l'eau de mer et une couche d'oxyde protectrice temporairement. En présence d'inhibiteur, l'oxygène scavenger a réagi efficacement sur l'oxydation du bronze immergé dans l'eau de mer saturée en O<sub>2</sub> dissous.

**Les mots clés :** Corrosion, eau de mer, bronze, méthodes électrochimiques, couche d'oxyde, inhibiteur, oxygène scavenger.