

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE JIJEL**



**Faculté de Science & Technologie**  
**Département de Génie des procédés**

## **MEMOIRE**

### **PROJET FIN D'ETUDE**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

## **THEME**

**Etude électrochimique des électrodes de cuivre et aluminium dans  
le liquide de refroidissement**

**Encadré et suivie par:**

Mme: Benhamada Noura

**Réalisé par :**

Mr : Omar Laraba

**Devant le jury composé de :**

**Président :** Mr Bensabra Hakim Docteur U.Jijel

**Examineur :** Mr Arrada Mohamed Alhachmi Docteur U.Jijel

**Promotion 2018/2019**

---

## **REMERCIEMENTS**

*Nos remerciements vont tout d'abord à notre dieu pour la santé et le courage qu'il nous a donné pour terminer ce modeste travail.*

*Ce travail est réalisé dans laboratoire d' électrochimie de faculté science et techniques à l'université de Jijel. J'exprime mes remerciements les plus distingués à mon encadreur **Noura Benhamada** , docteur à l'université de Jijel , en reconnaissance de sa compétence, de son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.*

*J'exprime mes grands remerciements à Monsieur **Hakim Bensabra** docteur à l'université de Jijel de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire.*

*Je voudrais remercier très sincèrement **mohamed el hachmi Arada** docteur à l'université de jijle d'avoir accepté d'examiner ce travail*

*Nous tenons par ailleurs à exprimer notre très haute considération et nos sincères remerciements à Madame **Bouremad farida** Maître de conférence à l'université de jijel de nous avoir aidé pour la réalisation d'une partie essentielle dans le travail expérimental.*

*Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département des Génie des procédés.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de cette thèse et plus particulièrement : Monsieur **Boubelout Riad** ingénieur au laboratoire d'électrochimie.*

---

# Liste des figures

## CHAPITRE I

**Figure I.1** : Le cuivre naturel.

**Figure I.2** : structure cfc de cuivre.

**Figure I.3** : Quelques alliages de cuivre.

**Figure I.4** : l'aluminium.

**Figure I.5** : structure cfc de l'aluminium.

**Figure I.6** : Alliages aluminium-manganèse .

**Figure I.7**: radiateur d'automobile en cuivre.

**Figure I.8** : radiateur d'automobile en aluminium.

**Figure I.9** : Schéma du système de refroidissement.

**Figure I.10** : Schéma d'un radiateur de refroidissement et d'un faisceau.

**Figure I.11** : Schéma de principe du refroidissement d'un échangeur thermique.

**Figure I.12** : Liquide de refroidissement d'automobile.

**Figure I.13** : Structure chimique de l'éthylène-glycol.

**Figure I.14** : corrosion de radiateur de chauffage.

**Figure I.15** : corrosion générale de pièces en alliage d'aluminium d'un moteur.

**Figure I.16** : Corrosion par piqûre d'une pompe à injection en alliage d'aluminium. .

**Figure I.17**: Corrosion bimétallique de l'aluminium.

**Figure I.18** : Corrosion par érosion.

**Figure I.19**: mécanisme de la corrosion par cavitation.

**Figure I.20** : formation d'une crevasse dans un matériau.

**Figure I.21** : Le rôle d'un inhibiteur anodique.

## CHAPITRE II

**Figure II.1** : électrodes de cuivre et d'aluminium.

**Figure II.2** : Electrode aux chlorures d'argent (**Ag-AgCl**).

**Figure II.3** : electrode de platine.

---

**Figure II.4 :** glaceols A et B .

**Figure II.5:** Potentiostat-Galvanostat (votalab 40).

**Figure II.6 :** Unité de démonstration électrochimique.

**Figure II.7:** Bain thermostaté.

**Figure II.8 :** Spectrophotomètre UV-Visible.

**Figure II.9 :** Essais gravimétriques.

**Figure II.10 :** Les courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps.

**Figure II.11 :** réalisation d'une demi pile

**Figure II.12 :** Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

**Figure II.13 :** montage de trois électrodes.

**Figure II.14:** Principe de spectroscopie UV- Visible.

### **CHAPITRE III**

**Figure III.1-2 :** Evolution de perte de masse en fonction de temps.

**Figure III.3-4 :** perte de masse en fonction de température.

**Figure III.5-10 :** courbe de potentiel de en fonction du temps.

**Figure III.11-12 :** courbe de potentiel de corrosion en fonction de la température.

**Figure III.13-18 :** Courbes  $E=F(t)$  à différentes températures.

**Figure III.19-24 :** Courbes  $\text{Log}(I)=F(E)$  de cuivre à la température ambiante.

**Figure III.25-42 :** Courbe courant–tension donnant les droites de Tafel.

**Figure III.43-44 :** courbes de potentiel de corrosion en fonction de la température.

**Figure III.45-48 :** analyse UV-visible de glaceol après et avant la dégradation de métal.

---

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

**Tableau I.1** : caractéristiques de cuivre et d'aluminium.

**Tableau I.2** : Caractéristiques physiques de l'éthylène-glycol.

## CHAPITRE II

**Tableau II.1** : quelques caractéristiques de glaceol A et B

## CHAPITRE III

**Tableau III.1-4** : paramètres gravimétriques de métal dans Le glaceol .

**Tableau III.5-6** : Influence de la température sur la masse du métal pendant 5 heures.

**Tableau III.7-12** : évolution de potentiel en fonction du temps.

**Tableau III.13-17** : évolution de potentiel de corrosion en fonction de la température.

---

# Sommaire

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

## CHAPITRE I

### Généralités et synthèse bibliographique

I. Les métaux.....	4
I.1. Généralité.....	4
I.2. Propriétés .....	4
I.3. Quelques métaux (contexte de l'étude).....	5
I.3.1. Le cuivre et ses alliages.....	5
I.3.1.1. Généralités.....	5
I.3.1.2. Les éléments d'alliage dans le cuivre.....	7
I.3.1.3. Les différentes classes d'alliages de cuivre.....	7
I.3.2. L'aluminium et ses alliages.....	7
I.3.2.1. Généralités.....	7
I.3.2.2. Les éléments d'alliage dans les alliages d'aluminium.....	9
I.3.2.3. Les différentes classes d'alliages de l'aluminium.....	10
II. Utilisation de cuivre et de L'aluminium dans l'industrie d' automobile.....	12
III. Système de refroidissement d'automobile.....	13
III.1. La pompe à eau .....	13
III.2. Le radiateur.....	14
IV. Liquide de refroidissement.....	15
IV.1. Généralité.....	15

---

IV.2. Constitution des liquides de refroidissement.....	16
IV.2.1. L'eau.....	16
IV.2.2. Glycols antigel.....	16
IV.2.3. Additifs.....	18
<b>V. L'automobile et la corrosion .....</b>	<b>19</b>
<b>V.1. Les problèmes de corrosion.....</b>	<b>19</b>
<b>V.2. Aspect morphologique de la corrosion de l'aluminium.....</b>	<b>20</b>
V.2.1. Corrosion généralisée ou uniforme.....	20
V.2.2. Corrosion localisée.....	21
V.2.2.1. Corrosion par piqûres.....	21
V.2.2.2. Corrosion galvanique.....	21
V.2.2.3. Corrosion - érosion.....	22
V.2.2.4. Corrosion caverneuse.....	23
<b>V.3. Protection par les inhibiteurs.....</b>	<b>24</b>
V.3.1. Définition .....	24
V.3.2. Les classes d'inhibiteurs .....	24
V.3.3. propriétés.....	25
V.3.4. Domaines d'application.....	26

## **CHAPITRE II**

### ***Matériels et techniques expérimentales***

<b>I. Matériels utilisée .....</b>	<b>28</b>
<b>I.1. Matériaux et solutions.....</b>	<b>28</b>

---

I.1.1. Electrodes de travail .....	28
I.1.2. Electrode de référence.....	29
I.1.3. Electrode auxiliaire.....	29
<b>I.1.4. Electrolytes.....</b>	<b>30</b>
<i>I.1.4.1 .L'eau de robinet .....</i>	<i>30</i>
<i>I.1.4.2. glaceol A et B.....</i>	<i>30</i>
<b>I.2. Matériels techniques.....</b>	<b>31</b>
I.2.1. potentiostat-galvanostat.....	31
I.2.2. Unité de démonstration électrochimique.....	31
I.2.3. Bain thermostaté .....	32
I.2.4. Spectrophotomètre UV-Visible.....	32
<b>II. Méthodes et Techniques expérimentales.....</b>	<b>33</b>
II.1. Technique pondérale.....	33
II.2. Méthodes électrochimiques.....	34
<i>II.1.2.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....</i>	<i>35</i>
<i>II.1.2.2. Courbes de polarisation.....</i>	<i>37</i>
<b>II.2. Techniques de vérification.....</b>	<b>40</b>
II.2.1. La spectrophotométrie UV-Visible.....	40
<i>II.2.1 .1. Définition.....</i>	<i>40</i>
<i>II.2.1 .2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible.....</i>	<i>41</i>

---

## CHAPITRE III

### *Résultats expérimentaux et discussion*

<b>I. Mesures gravimétriques</b> .....	<b>43</b>
<b>I.1. Essais de corrosion</b> .....	<b>43</b>
I.1.1. Etape 1 :L'électrode de Cu immergé dans le glaceol A àT=25C°.....	<b>43</b>
I.1.2. Etape 2 :L'électrode de Cu immergé dans le glaceol B àT=25C°.....	<b>44</b>
I.1.3. Etape 3 :L'électrode d' Al immergé dans le glaceol B à T=25C°.....	<b>44</b>
I.1.4. Etape 4 :L'électrode d' Al immergé dans le glaceol A àT=25C°.....	<b>45</b>
<b>I.2. Influence de la température</b> .....	<b>47</b>
I.2.1. Comportement de Cu dans les glaceols A et B à différents températures.....	<b>47</b>
I.2.2. Comportement d' Al dans les glaceols A et B à différents températures.....	<b>48</b>
<b>II. Méthodes électrochimiques</b> .....	<b>50</b>
<b>II.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion</b> .....	<b>50</b>
II.1.1. Comportement de cuivre à T= 25C°.....	<b>50</b>
II.1.2. Comportement de cuivre à T= 50C°.....	<b>51</b>
II.1.3. Comportement de cuivre à T= 80C°.....	<b>52</b>
II.1.4. Comportement de l'aluminium à T=25C°.....	<b>53</b>
II.1.5. Comportement de l'aluminium à T=50C°.....	<b>54</b>
II.1.6. Comportement de l'aluminium à T= 80C°.....	<b>55</b>
II.1.7. L'effèt de la température sur le potentiel de corrosion de cuivre.....	<b>58</b>
II.1.8. L'effèt de la température sur le potentiel de corrosion de Al.....	<b>59</b>
<b>II.2. Courbes de polarisation</b> .....	<b>60</b>
II.2.1. Courbes de potentiel en fonction de temps $E= f(t)$ .....	<b>60</b>
II.2.1.1. <i>Comportement de cuivre à T=25C°</i> .....	<b>60</b>
II.2.1.2. <i>Comportement de cuivre à T=50 C°</i> .....	<b>61</b>

---

II.2.1.3. Comportement de cuivre à $T= 80\text{ C}^\circ$ .....	61
II.2.1.4. Comportement de l'aluminium à $T= 25\text{C}^\circ$ .....	62
II.2.1.5. Comportement de l'aluminium à $T= 50\text{C}^\circ$ .....	62
II.2.1.6. Comportement de l'aluminium à $T= 80\text{C}^\circ$ .....	63
II.2.2. Courbes logarithmiques de potentiel-intensité $\text{Log}(I)= f(E)$ .....	64
II.2.2.1. Comportement de cuivre à $T= 25\text{ C}^\circ$ .....	64
II.2.2.2. Comportement de cuivre à $T= 50\text{ C}^\circ$ .....	64
II.2.2.3. Comportement de cuivre à $T= 80\text{ C}^\circ$ .....	65
II.2.2.4. Comportement de l'aluminium à $T= 25\text{ C}^\circ$ .....	65
II.2.2.5. Comportement de l'aluminium à $T= 50\text{ C}^\circ$ .....	66
II.2.2.6. Comportement de l'aluminium à $T= 80\text{ C}^\circ$ .....	66
II.2.3. Les droites de Tafel.....	68
II.2.4. L'effet de la température sur le potentiel de corrosion de Cu.....	77
II.2.5. L'effet de la température sur le potentiel de corrosion d' Al.....	78
<b>III. La vérification par l'analyse UV-visible.....</b>	<b>79</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>82</b>

SSSSSSSSSSSSSSSSSSSS**INTRODUCTION**SSSSSSSSSSSSSSSSSSSS

Le thème de la mémoire est repose sur l'étude de comportement à la corrosion du cuivre et de l'aluminium utilisés dans l'industrie automobile, généralement pour la fabrication du radiateur de chauffage et de refroidissement.

Les matériaux utilisés dans la construction automobile ont un grand impact sur l'environnement. L'utilisation des matériaux légers peut être une solution pour effectuer des économies d'essence. La réduction de poids a eu comme conséquence une décroissance de la quantité d'acier en automobile et une croissance des matériaux alternatifs et spécialement l'aluminium et le cuivre.

Dans l'industrie automobile de nombreuses installations métalliques subissent des endommagements par la corrosion aqueuse ; La corrosion des métaux en milieu aqueux est un phénomène électrochimique et toute approche en matière de corrosion ne peut être conduite que dans le cadre d'une représentation électrochimique des phénomènes. Parmi ces installations le système de refroidissement d'automobile. La protection contre la corrosion du matériau des moteurs automobiles est habituellement assurée par une formulation adaptée au liquide de refroidissement, les mécanismes de corrosion et de protection sont complexes. Ils dépendent des conditions physico-chimiques de service (nature de l'inhibiteur, température de fonctionnement, cyclages thermiques et l'agitation du milieu) et des caractéristiques du matériau (nature de l'alliage, état de surface).

Dans ce travail , nous proposons d'étudier la corrosion des électrodes cuivre et en aluminium dans des solutions aqueuses(liquide de refroidissement). Le choix de ces deux métaux est justifié par leurs propriétés conductrices et leurs coût moins important que d'autres métaux conducteurs.

Dans le premier chapitre, qui est consacré à l'étude bibliographique, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de cuivre et de l'aluminium, leurs utilisations dans l'industrie automobile et ensuite nous exposons les principaux organes de system de refroidissement automobile, les caractéristiques d'un liquide de refroidissement,

les phénomènes de corrosion rencontrés dans l'industrie automobile et quelques aspects morphologiques de l'aluminium et ces alliages, la protection par l'inhibiteur.

Le deuxième chapitre décrit simplement les différents matériaux et procédures expérimentales. Nous y présentons succinctement les techniques électrochimiques et de caractérisation que nous avons utilisé pour étudier le comportement électrochimique de cuivre et de l'aluminium à la corrosion dans les différents milieux électrolytiques, nous nous intéressons à l'étude gravimétriques, les courbes de potentiel en fonction de temps et les courbes de polarisation, la vérification s'effectue par la spectroscopie UV-Visible.

Dans le troisième chapitre nous regroupons l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'étude comparative de comportement à la corrosion des deux électrodes dans les liquides de refroidissement, cette étude est suivie par une discussion générale des résultats obtenus en fonction des caractéristiques des milieux et des interprétations possibles complétera le travail.

# *Chapitre I*

*Généralités et synthèse*

*Bibliographique*

## I. Les métaux

### I.1. Généralités

Les métaux représentent environ les deux tiers de tous les éléments et environ 24% de la masse de la planète. Les métaux ont des propriétés utiles, notamment la résistance, la ductilité, les points de fusion élevés, la conductivité thermique et électrique et la ténacité. La fonctionnalité clé qui distingue les métaux des non-métaux est leur liaison [1]. Les matériaux métalliques ont des électrons libres qui se déplacent librement facilement d'un atome à un autre. La présence des électrons libres a une influence sur des nombreuses propriétés des matériaux métalliques [2].

Les structures locales et moyennes de certains métaux sont très importantes dans le domaine de la technologie tels que comme sodium, magnésium, aluminium, titane, vanadium, fer, nickel, cuivre, zinc.....

### I.2. Propriétés

Les propriétés des métaux caractérisent leur comportement face à différentes actions extérieures correspondant aux diverses conditions d'emploi.

Globalement on constate que, d'un point de vue pratique ces propriétés peuvent être classées en deux catégories :

Les propriétés mécaniques parmi lesquelles il faut distinguer :

- les caractéristiques de résistance avec la « limite d'élasticité », la « résistance à la traction » et la « dureté »;
- les caractéristiques de ductilité avec « l'allongement à la rupture », « l'allongement sous charge maximale » ou « allongement réparti » et la « striction »;
- une caractéristique particulière, « l'énergie de rupture en flexion par choc » ou « résilience »;
- la « ténacité »;
- la « résistance à la fatigue »;
- la « tenue mécanique à chaud ».

Les propriétés chimiques qui caractérisent la résistance à la corrosion :

- sèche
- humide; [3].

### I.3. Quelques métaux (contexte de l'étude)

#### I.3.1. Le cuivre et ses alliages

##### I.3.1.1. Généralités

Le cuivre est un métal ductile à très haute conductivité thermique et électrique. Le cuivre pur est plutôt mou et malléable, et une surface fraîchement exposée à une couleur rosâtre ou couleur pêche. Il est utilisé comme conducteur thermique, conducteur électrique, et un constituant de divers alliages métalliques.



**Figure I.1 :** Le cuivre naturel

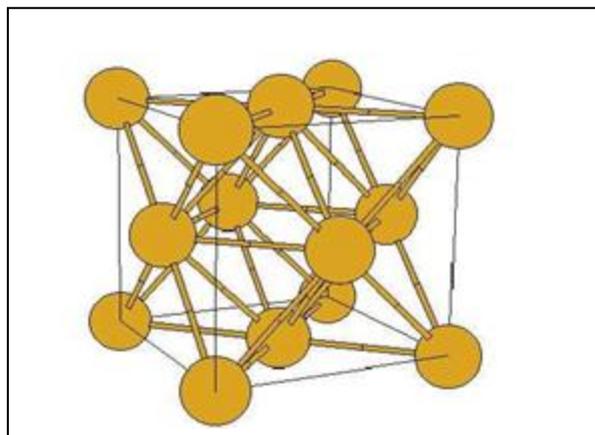
Le cuivre est le métal le plus utilisé en raison de sa conductivité élevée. Cuivre et les alliages à base de cuivre ont des propriétés physiques et mécaniques uniques. Ils ont une excellente résistance à la corrosion, une grande résistance à la fatigue et une relative facilité de joindre par soudure disponible dans une grande variété de formes [4].

Le cuivre est facile à travailler, car il est ductile et malléable. La facilité avec laquelle il peut être dessiné en fils le rend utile pour le travail électrique en plus de ses excellentes propriétés électriques. Le cuivre peut être usiné, bien qu'il soit généralement nécessaire d'utiliser un alliage pour des pièces complexes, telles que des composants filetés, très

bonnes caractéristiques d'usinabilité à une bonne conduction thermique rend utile pour les puits de chaleur et dans les échangeurs de chaleur. Le cuivre a une bonne résistance à la corrosion; il possède d'excellentes propriétés de brasage et de brasage et peut également être soudé, bien que les meilleurs résultats sont obtenus avec le soudage à l'arc sous gaz avec métal [5]. Le cuivre en tant que métal et sel pigmenté a une présence significative dans l'art décoratif.

- Il est particulièrement apprécié pour certaines de ses caractéristiques :
  - sa faible résistivité électrique;  $0,017\mu\Omega.m$  à  $20^{\circ}C$ ;
  - sa bonne conductivité thermique;  $400 W/(m.K)$ ;
  - sa bonne résistance à certaines corrosions. Son potentiel normal d'oxydoréduction à  $25^{\circ}C$  [ $+ 0,34 V (Cu-Cu^{2+})$ ] en fait le métal usuel le plus noble; au contact des eaux il se recouvre d'une couche (oxydes, carbonates...) qui le protège.
- Non alliés ou alliés, ils ne possèdent pas des performances mécaniques très élevées; on peut donner les ordres de grandeur suivants (selon l'état et les éléments ajoutés) :
  - limite d'élasticité ;  $60$  à  $320 N/mm^2$ ;
  - résistance à la traction;  $230$  à  $520 N/mm^2$ ;
  - allongement à rupture;  $45$  à  $3 \%$  [3].

Le cuivre est un métal dont la structure est reste cubique à faces centrées (CFC) à toute température inférieure à sa température de fusion ( $1084^{\circ}C$ ).



**Figure I.2 :** structure cfc de cuivre.

### I.3.1.2. Les éléments d'alliage dans le cuivre

Les principaux éléments d'alliage introduits dans le cuivre sont le zinc, l'étain, le nickel, l'aluminium, le plomb, le béryllium. D'autres éléments peuvent être ajoutés avec de faibles teneurs pour faire évoluer une propriété bien définie. Ainsi des additions d'argent, de cadmium permettront d'améliorer la tenue à chaud, une addition de tellure facilitera l'usinage, une addition d'arsenic augmentera la résistance à la dézincification... [3].

### I.3.1.3. Les différentes classes d'alliages de cuivre

- Les alliages cuivre + zinc dits « laitons » ;
- Les alliages cuivre + étain dits « bronzes » ;
- Les alliages cuivre + nickel dits « cupronickels » ;
- Les alliages cuivre + nickel + zinc dits « mallechorts » ;
- Les alliages cuivre + aluminium dits « cupro-aluminiums » [3].

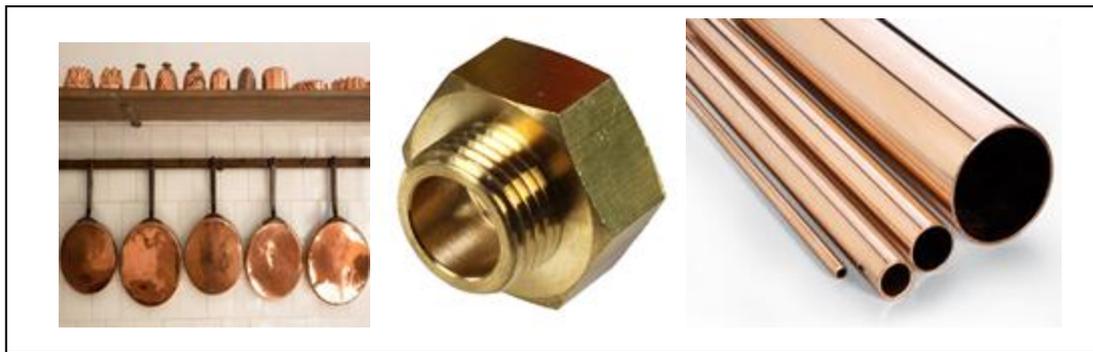


Figure I.3 : Quelques alliages de cuivre.

## I.3.2. L'aluminium et ses alliages

### I.3.2.1. Généralités

L'aluminium est le matériau dominant dans l'industrie aéronautique depuis plus d'un mois demi-siècle en raison de sa combinaison attrayante de légèreté, résistance, ductilité, résistance à la corrosion, facilité d'assemblage et coût réduit [6].

L'AFS (Aluminium foam sandwiches) en raison de leur capacité de traitement flexible et le potentiel de réduction des coûts trouve une application dans les composants spatiaux. Actuellement, ces matériaux légers trouvent quelques premières applications dans des domaines particuliers de la mécanique ingénierie tels que les voitures de course et

petites séries d'autres véhicules terrestres [7]. L'utilisation d'alliages d'aluminium à haute résistance dans l'industrie automobile et les industries aéronautiques permet de réduire considérablement le poids de l'ingénierie constructions. Dans ces domaines, très souvent, les principales exigences pour les composants comprennent une fatigue et une résistance à l'usure élevées [8]. Les alliages d'aluminium résistant à la corrosion en ont fait le matériau de choix pour applications sensibles au poids telles que les ferris rapides, les patrouilleurs militaires et yachts de luxe et pour alléger les flancs des structures offshore et des navires de croisière [9].

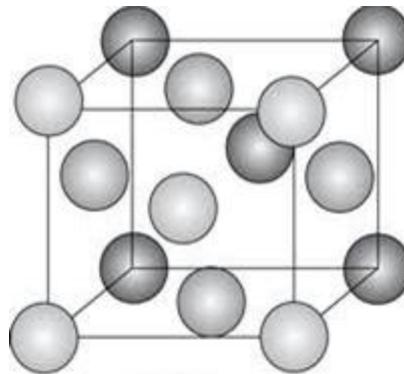


**Figure I.4 :** l'aluminium.

Le film d'oxyde sur l'aluminium est durable, extrêmement tenace et auto cicatrisant, cela confère aux alliages d'aluminium une excellente résistance à la corrosion, leur permettant d'être utilisés dans des applications exposées sans autre protection. Cette résistance à la corrosion peut être encore améliorée par anodisation - formation d'un film d'oxyde d'épaisseur contrôlée.

Le coefficient de dilatation thermique de l'aluminium est d'environ deux fois plus que l'acier, le coefficient de conductivité thermique et électrique est six fois supérieur à celui de l'acier, et un module d'élasticité trois fois supérieur à celui de l'acier, il ne change pas de couleur lorsque sa température augmente, contrairement à l'acier. Ce qui donne une bonne aptitude au soudage [10].

- Il est particulièrement apprécié pour certaines de ses caractéristiques :
  - sa faible masse spécifique;  $2,7 \text{ kg/dm}^3$  ;
  - sa faible résistivité électrique;  $0,0265 \mu\Omega.m$  à  $20^\circ\text{C}$ ;
  - sa forte conductivité thermique;  $237 \text{ W/(m.K)}$ ;
  - sa bonne résistance à certaines corrosions et notamment à la corrosion atmosphérique.
  
- L'aluminium non allié ne possède pas des performances mécaniques très élevées; on peut donner les ordres de grandeur suivants :
  - limite d'élasticité;  $20$  à  $35 \text{ N/mm}^2$ ;
  - résistance à la traction;  $65$  à  $90 \text{ N/mm}^2$ ;
  - allongement à rupture;  $23$  à  $43 \%$  [3].
  
- L'aluminium est un métal dont la structure est et reste cubique à faces centrées à toute température inférieure à sa température de fusion ( $660^\circ\text{C}$ ).



**Figure I.5** : structure cfc de l'aluminium.

### **I.3.2.2. Les éléments d'alliage dans les alliages d'aluminium**

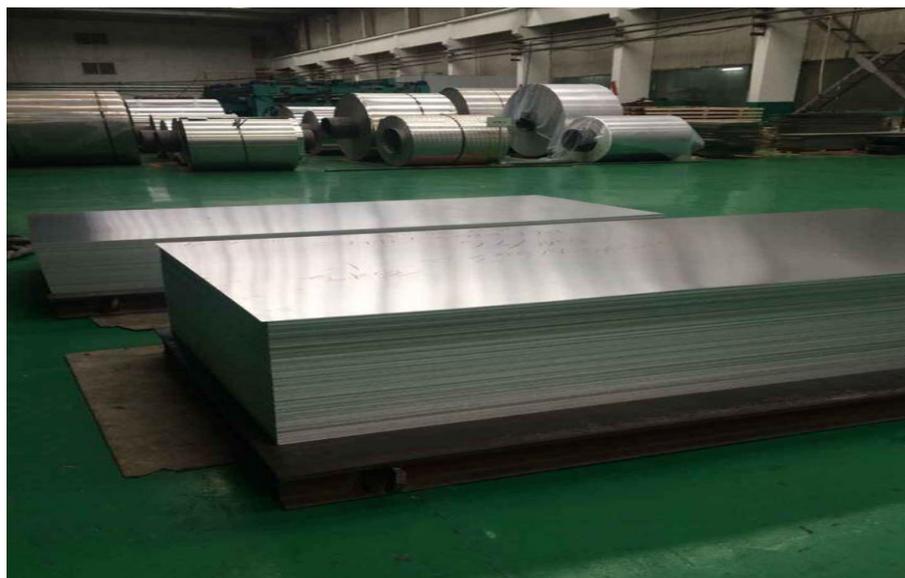
Les principaux éléments d'alliage sont le cuivre, le silicium, le manganèse, le magnésium, lithium et zinc. Eléments tels que nickel, chrome, titane, zirconium et le scandium peut être ajouté en petites quantités pour atteindre des propriétés spécifiques. D'autres éléments peuvent également être présents en petites quantités, comme les impuretés indésirables.

Les principaux effets des éléments d'alliage sont les suivants:

- Le manganèse (Mn) augmente la résistance grâce au renforcement des solutions solides et améliore la capacité de durcissement au travail.
- Le cuivre (Cu) augmente considérablement la résistance, permet le durcissement par précipitation, réduit la résistance à la corrosion, la ductilité et la soudabilité.
- Le silicium (Si) augmente la résistance et la ductilité. Combiné au magnésium, il durcit par précipitation.
- Le zinc (Zn) augmente considérablement la résistance, permet un durcissement par précipitation, peut provoquer une corrosion sous contrainte.
- Le fer (Fe) augmente la résistance de l'aluminium pur.
- Le chrome (Cr) augmente la résistance à la corrosion sous contrainte.
- Le nickel (Ni) améliore la résistance à la température élevée.
- Titane (Ti) utilisé comme élément de raffinage du grain, en particulier dans la charge métaux.
- Zirconium (Zr) utilisé comme élément de raffinage du grain, en particulier pour le remplissage des métaux.
- Le lithium (Li) augmente considérablement la résistance et le module de Young, procure un durcissement par précipitation, diminue la densité.
- Scandium (Sc) augmente considérablement la résistance par durcissement par vieillissement, élément de raffinage du grain en particulier dans le métal fondu.
- Le plomb (Pb) et le bismuth (Bi) aident à la formation de copeaux dans l'usinage libre des alliages [10].

### I.3.2.3. Les différentes classes d'alliages de l'aluminium

- les alliages aluminium + cuivre (série 2XXX);
- les alliages aluminium + manganèse (série 3XXX);
- les alliages aluminium + silicium (série 4XXX);
- les alliages aluminium + magnésium (série 5XXX);
- les alliages aluminium + magnésium + silicium (série 6XXX);
- les alliages aluminium + zinc (série 7XXX) [3].



**Figure I.6 :** Alliages aluminium-manganèse

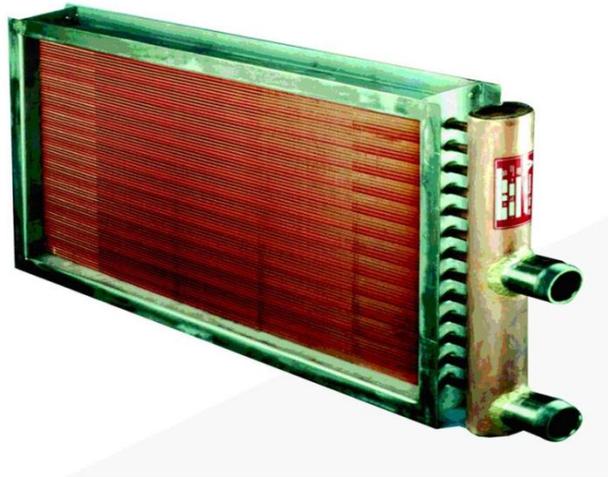
Le tableau suivant résume quelques propriétés de cuivre et de l'aluminium :

<b>Nom latin</b> <b>Nom anglais</b>	Aluminium Aluminium	CUPRUM COPPER
<b>Années de découverte</b>	1825 par Hans Christian Ørsted	1735
<b>Masse volumique (g /cm<sup>3</sup>)</b> <b>Numéro atomique</b> <b>Masse molaire (g/mol)</b>	2.6989 13 26.9815	8.92 29 63.546
<b>Point de fusion (°C)</b> <b>Point d'ébullition (°C)</b>	660 2518.82	1083.4 2565
<b>Chaleur spécifique (J.Kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	904	384.3
<b>Dilatation thermique (K<sup>-1</sup>)</b>	0.0000231	0.0000165
<b>Conductivité électrique (S/m)</b> <b>Conductivité thermiques (W/mK)</b>	3.8 . 10 <sup>7</sup> 235	5.9 .10 <sup>7</sup> 400
<b>Valence</b> <b>Configuration électronique</b>	+3 [Ne] 3S <sup>2</sup> 3P <sup>1</sup>	+1, +2 (+3) [Ar] 3d <sup>10</sup> 4S <sup>1</sup>

**Tableau I.1 :** caractéristiques de cuivre et d'aluminium.

## II. Utilisation de cuivre et de L'aluminium dans l'industrie automobile

Le cuivre est présent dans de nombreux alliages, notamment dans les radiateurs et les échangeurs de chaleur [11].



**Figure I.7** : radiateur d'automobile en cuivre

En 2000, une voiture européenne contient environ en moyenne 110 kg d'aluminium qui se situent au niveau : du bloc moteur, du carter, du radiateur, des jantes...et, de plus en plus souvent, carrosserie et châssis. L'aluminium, allié à d'autres métaux ou traité à froid, se révèle aussi résistant que l'acier. Il confère aux véhicules une résistance améliorée aux chocs, ainsi qu'une meilleure tenue de route.

L'utilisation de l'aluminium est en plein devenir grâce à ses nombreux atouts: légèreté, conductivité électrique et thermique, tenue à la corrosion, aptitude aux traitements de surface, recyclage et diversité des alliages [12].



**Figure I.8** : radiateur d'automobile en aluminium.

### III. Système de refroidissement d'automobile

On entend par "système de refroidissement" pour automobile, des systèmes destinés à extraire le trop-plein de chaleur d'un fluide par échange de chaleur avec l'eau ou de l'air, de manière à abaisser la température de ce fluide à la température ambiante [13].

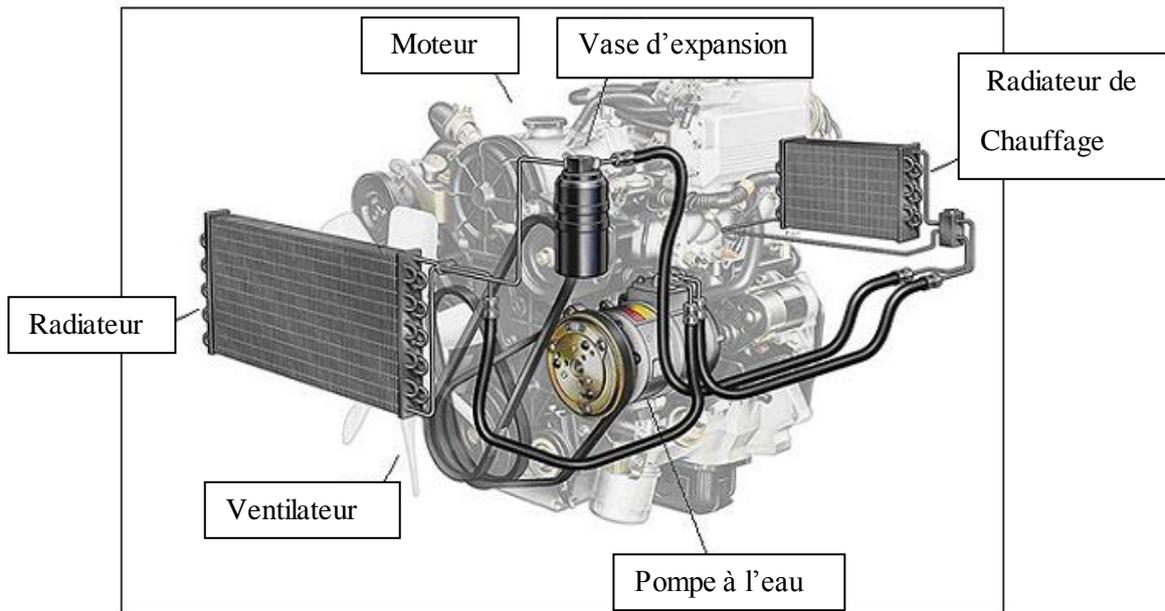


Figure I.9 : Schéma du système de refroidissement.

#### III.1. La pompe à eau

La fonction de la pompe à eau est de faire circuler le liquide de refroidissement dans le moteur et le radiateur, pour éliminer la chaleur.

La pompe est généralement entraînée par une poulie liée en rotation au vilebrequin par l'intermédiaire d'une courroie. La pompe à eau comprend deux parties :

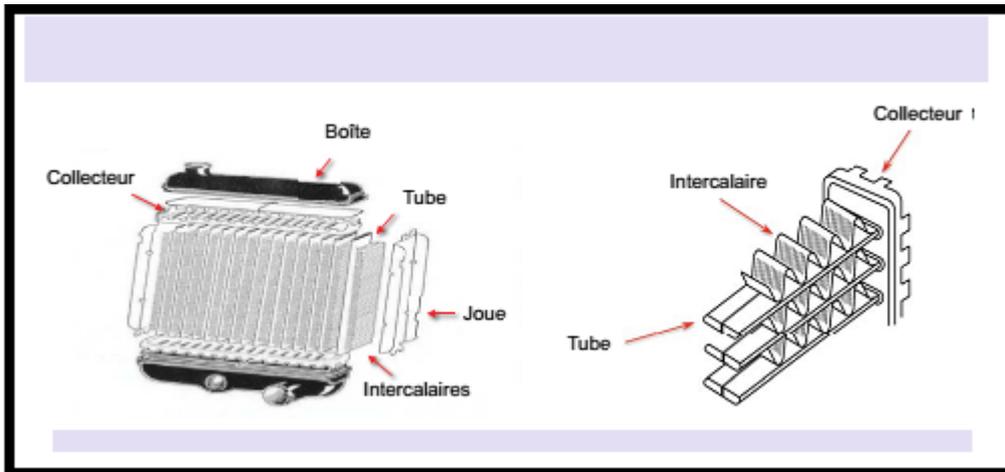
- a) Une partie "roulements" destinée à permettre la rotation de l'arbre et absorber l'effort de tension de la courroie.
- b) Une partie "turbine", immergée dans le circuit d'eau et assurant la circulation de cette dernière [14].

### III.2. Le radiateur

Le terme de radiateur est utilisé pour les échangeurs liquides –air ambiant, bien que le transfert thermique se fasse par convection. C'est l'élément au sein duquel se passe l'échange de température entre l'air extérieur et le liquide de refroidissement. Il est généralement en alliage d'aluminium et, selon le sens d'écoulement du liquide de refroidissement [14].

Les échanges thermiques ont lieu en très grande majorité au sein du faisceau constituant le radiateur. Ces échanges peuvent être scindés en 3 étapes bien distinctes :

1. Le fluide transmet par convection l'excès de chaleur provenant du moteur à la paroi interne du tube. Dans certaines configurations d'échangeurs, des perturbateurs (dans les refroidisseurs d'air de suralimentation) ou des dimples, réalisés à partir de la surface extérieure des tubes (dans certains radiateurs de refroidissement), permettent d'augmenter l'aspect turbulent du fluide afin de favoriser les échanges.



**Figure I.10** : Schéma d'un radiateur de refroidissement et d'un faisceau.

2. La chaleur transmise au tube se propage par conduction à travers l'épaisseur des tubes jusqu'aux intercalaires.

3. La paroi externe du tube ainsi que les intercalaires assurent enfin, par convection, le transfert de chaleur à l'air ambiant [15].

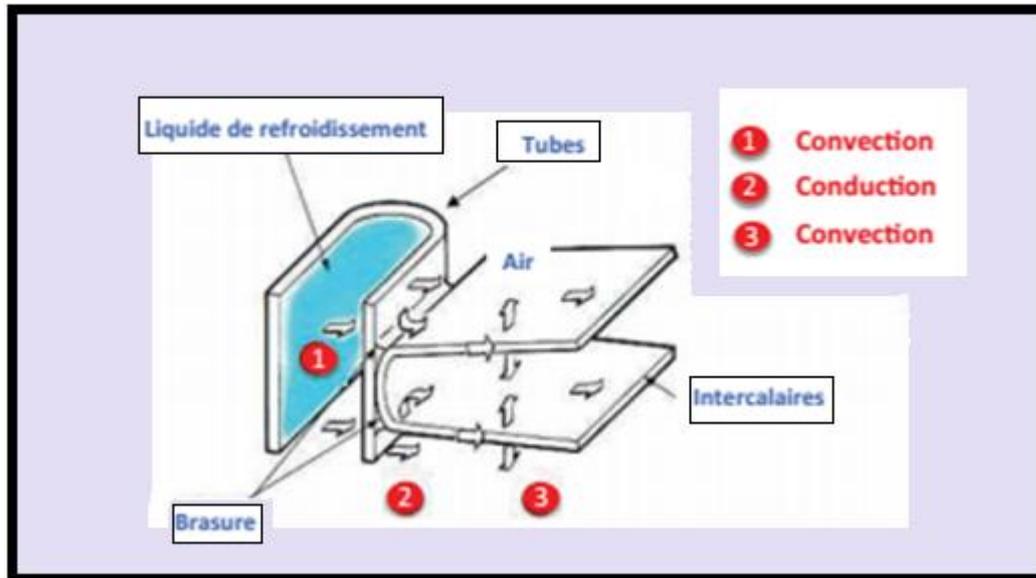


Figure I.11 : Schéma de principe du refroidissement d'un échangeur thermique.

#### IV. Liquide de refroidissement

##### IV.1. Généralité

Le liquide de refroidissement est constitué d'eau, d'éthylène glycol (antigel) et d'inhibiteur de corrosion. La présence d'éthylène ( $C_2H_6O_2$ ) glycol augmente la température d'ébullition et abaisse celle de congélation.



Figure I.12 : Liquide de refroidissement d'automobile.

Le liquide de refroidissement (mélange d'eau et de glycol) a une fonction de distribution de la chaleur mais aussi d'antigel. Son influence est d'autant plus importante qu'il est en contact avec différents métaux (fonte du bloc moteur, acier des canalisations, aluminium de fonderie de la culasse ou de la pompe à eau, aluminium en feuillard des tubes du radiateur de refroidissement) que sa température est élevée, qu'il circule à fort débit. L'entraînement d'ions métalliques à la surface du métal peut aussi conduire à une corrosion galvanique conduisant à la ruine du circuit.

Le radiateur de chauffage constitue du plus une pièce particulièrement sujette à la corrosion à cause du liquide qui y circule à forte vitesse, pouvant conduire les phénomènes de cavitation et/ou érosion. Ces derniers problèmes peuvent être résolus en modifiant la forme des pièces pour faciliter l'écoulement ou par l'introduction d'inhibiteurs dans le liquide de refroidissement [12].

## **IV.2. Constitution des liquides de refroidissement**

### **IV.2.1. L'eau (50 à 70 %)**

L'eau présente l'avantage d'avoir le pouvoir réfrigérant le plus élevé, mais elle présente un certain nombre d'inconvénients:

- elle solidifie à 0 °C avec une augmentation de volume d'environ 9 % ;
- elle favorise la corrosion (phénomènes électrochimiques entre les métaux) et ce d'autant plus qu'elle contient des impuretés ; les chlorures, par exemple, ont des effets catastrophiques vis-à-vis de l'aluminium ;
- elle peut contenir des sels minéraux (calcium, magnésium, etc. .) qui favorisent la corrosion et formation de dépôts et des produits insolubles. La qualité de l'eau utilisée pour la formulation d'un liquide de refroidissement est donc fondamentale ; il est vivement recommandé d'utiliser de l'eau déminéralisée [14].

### **IV.2.2. Glycols antigel (30 à 50 %)**

Afin d'abaisser le point de congélation de l'eau, il est nécessaire d'ajouter des produits solubles en milieux aqueux, ce qui a toutefois pour effet de dégrader les propriétés de transfert de chaleur. Comme pour l'eau, la pureté des glycols est également un facteur indispensable à l'élaboration d'un liquide de refroidissement de qualité.

**A. Mono éthylène glycol: antigel (MEG)**

Encore appelé éthylène glycol ou glycol technique, il est actuellement le produit le plus utilisé à des teneurs de 30 à 50 %, ce qui permet son emploi aux températures comprises entre -15 et -30 °C. Il présente l'inconvénient d'être toxique par ingestion, mais il a l'avantage d'être facilement biodégradable.

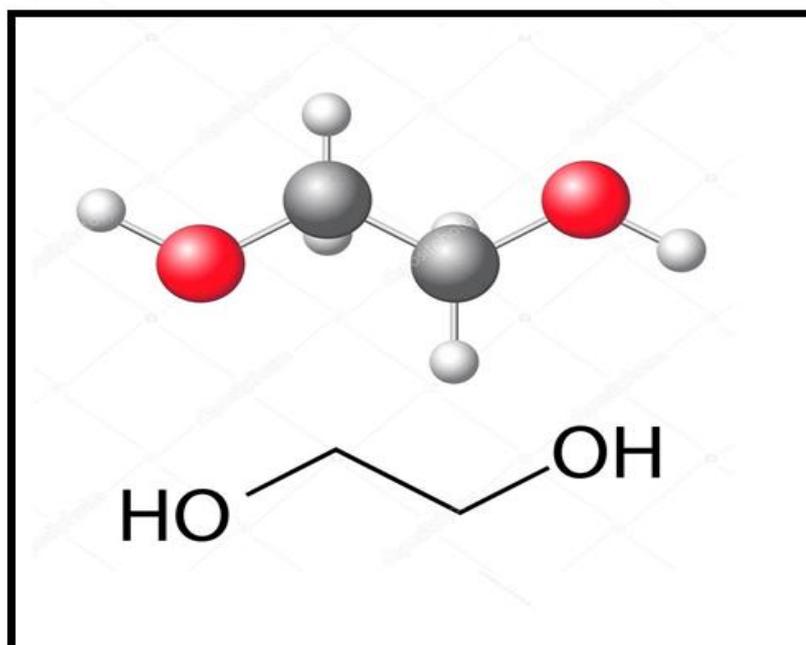


Figure I.13 : Structure chimique de l'éthylène-glycol.

L'éthylène glycol de formule  $C_2H_6O_2$  est un liquide incolore, non volatil et visqueux. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol, l'acétone, l'acide acétique...etc.

Le mono éthylène glycol est un solvant organique qui peut avoir aussi un effet inhibiteur sur la corrosion d'aluminium par croissance de la viscosité du milieu. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes :

Formule brute	$C_2H_6O_2$
Formule semi-développée	HO—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OH
Masse molaire	62.07 g/mole
Masse volumique	1,1135 g/ml
La pureté	99,5 %
Point d'ébullition	197,5 °C
Point de fusion	-13 °C
<u>Nom IUPAC</u>	Ethane-1,2-diol
Température d'auto-inflammation	398°C

**Tableau I.2 :** Caractéristiques physiques de l'éthylène-glycol.

Il a pris une grande importance avec le développement de l'industrie automobile: c'est un antigel, suivant sa concentration, la température de congélation du liquide de refroidissement peut atteindre -40°C.

Suivant le climat, en Algérie, on a maintenu sa concentration stable (15%) dans tous les essais, pour avoir - 5°C.

### **B. Mono propylène glycol (MPG)**

Appelé aussi propylène glycol, c'est un substitut du mono éthylène glycol. Il présente l'avantage d'être moins toxique mais moins biodégradable; son prix- comme celui du mono éthylène glycol –étroitement lié à la conjoncture économique sur les produits pétroliers et il est parfois compétitif vis-à-vis de celui du mono éthylène glycol [14].

#### **IV.2.3. Additifs**

Les liquides de refroidissement doivent également contenir des additifs qui protègent contre l'oxydation et la corrosion. Ces additifs sont connus sous le nom d'additifs de refroidissement supplémentaires. Les additifs communs incluent:

- Les inhibiteurs de corrosion tels que les silicates, les nitrates, les nitrites, les sels métalliques d'acides organiques et les dérivés de benzothiazole.
- Tampons tels que les borates
- Les agents anti-moussants tels que les silicones.
- Stabilisant, séquestrant calcaire, anti-mousse, colorant, agent maintenant le PH.

## V. L'automobile et la corrosion

### V.1. Les problèmes de corrosion rencontrés dans les systèmes de refroidissement

Les problèmes de corrosion à traiter sur les véhicules sont de différents types:

- Corrosion d'aspect pour la carrosserie, les pièces mécaniques et les pièces rapportées: ce que le client voit;
- Corrosion de perforation pour les pièces en tôle de carrosserie ou de soubassement: propagation le plus souvent de l'intérieur vers l'extérieur et dont l'état final peut affecter la sécurité. L'initialisation de ce type de corrosion est difficilement détectable;
- Corrosion fonctionnelle pour les pièces mécaniques ou rapportées à des fonctionnements, réglage et démontrabilité difficiles, ou à la sécurité affectée [16].



**Figure I.14** : corrosion de radiateur de chauffage.

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, on a accordé peu d'attention à la corrosion et à sa prévention dans le système de refroidissement de l'automobile, peut-être parce que les problèmes mécaniques éclipsaient ceux du système de refroidissement. L'utilisation plus étendue de l'automobile en hiver, a fait nécessairement envisager l'ajout de "quelque chose" à l'eau dans le système de refroidissement pour éviter la congélation. Plusieurs

solutions ont été considérées: l'alcool dénaturé, la glycérine, l'éthylène glycol, nombreux autres liquides organiques, sucres ou sels. La corrosivité de certaines solutions salines et les caractéristiques médiocres de transfert de chaleur des solutions à base de sucre et de certains liquides organiques ont été immédiatement reconnues. Une concurrence a surgi entre l'utilisation d'alcool et de glycérine. Les journaux de cette époque ont revendiqué que le milieu n'était pas corrosif, et que l'avantage d'un milieu sur l'autre est fondé sur la baisse du coût de l'alcool ou la baisse du taux d'évaporation de la glycérine. Il est vite devenu évident que la corrosion est une source de préoccupation. Un certain nombre de taxis ayant utilisé des solutions d'eau et de glycérine présentaient en seulement quelques mois d'opération, une corrosion excessive des pièces en acier. Les tests de laboratoire ont montré que la corrosion accélérée avait été causée par des produits acides formés lorsque la glycérine se décompose en présence d'air à haute température. La glycérine a finalement été remplacée par l'éthylène glycol [13].

## V.2. Aspect morphologique de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages

### V.2.1. Corrosion généralisée ou uniforme

Elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps [17].



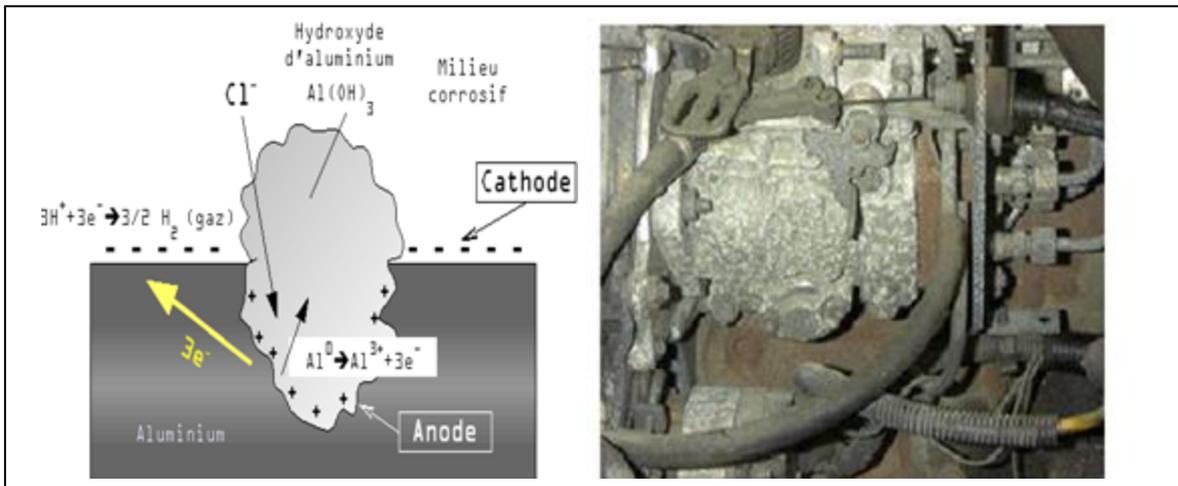
**Figure I.15** : corrosion générale de pièces en alliage d'aluminium d'un moteur.

### V.2.2. Corrosion localisée

Contrairement à la corrosion uniforme, l'attaque s'effectue sur des sites discrets de la surface du métal exposé à un environnement agressif [18]. Il y a plusieurs modes :

#### V.2.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres a un caractère totalement différent. Seuls certains points du métal sont attaqués et la corrosion progresse en profondeur. Bien que la quantité de métal attaqué soit faible, cette forme de corrosion est très dangereuse car elle peut aboutir à la formation de trous profonds pouvant aller jusqu'à la perforation [19].



**Figure I.16 :** Corrosion par piqûre d'une pompe à injection en alliage d'aluminium.

#### V.2.2.2. Corrosion galvanique

C'est la corrosion bimétallique, intervenant le couplage électrique de deux métaux différents qui sont immergés dans le même milieu aqueux. Le moins noble (l'anode) se corrodera, alors que le second, plus noble (la cathode) sera en partie protégé de la corrosion. Ce couplage conduit à la formation d'une pile électrochimique, caractérisée par l'établissement d'une différence de potentiel entre ces deux métaux et un débit du courant [20,21].

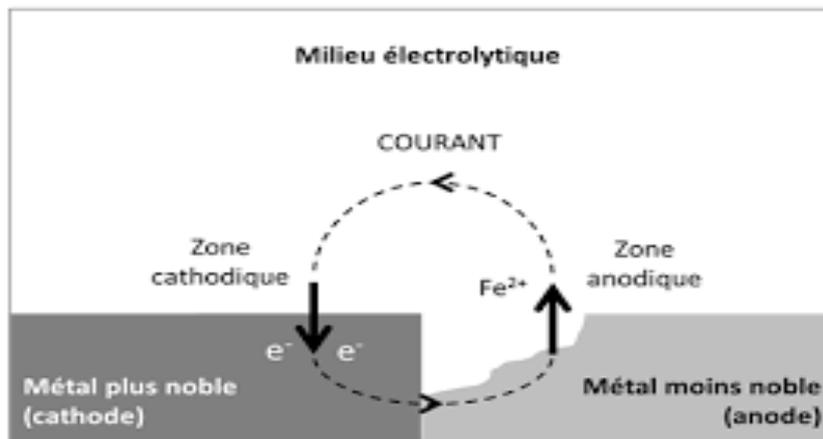


Figure I.17 : Corrosion bimétallique de l'aluminium.

### V.2.2.3. Corrosion-érosion

Elle est due 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 de fluide.

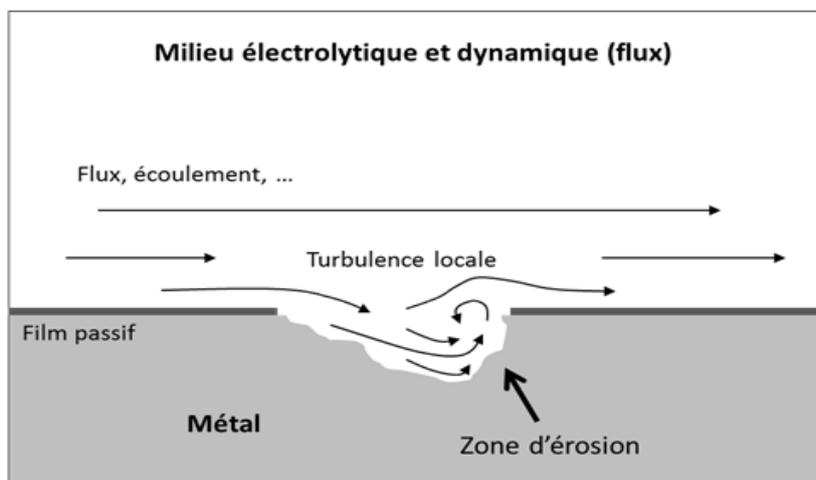


Figure I.18 : Corrosion par érosion.

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface du métal, la vitesse de corrosion est généralement diminuée si cette dernière est éliminée en certains points, par abrasion du métal due à l'écoulement du liquide ou particules solides. Il y a donc accélération de la corrosion. Une forme spéciale de corrosion par érosion est la corrosion par cavitation, qui se produit dans les turbines hydrauliques, pompes etc.

Ce type de corrosion est causé par la formation et l'explosion de bulles de vapeur dans un liquide en contact de la surface du métal [ ] .

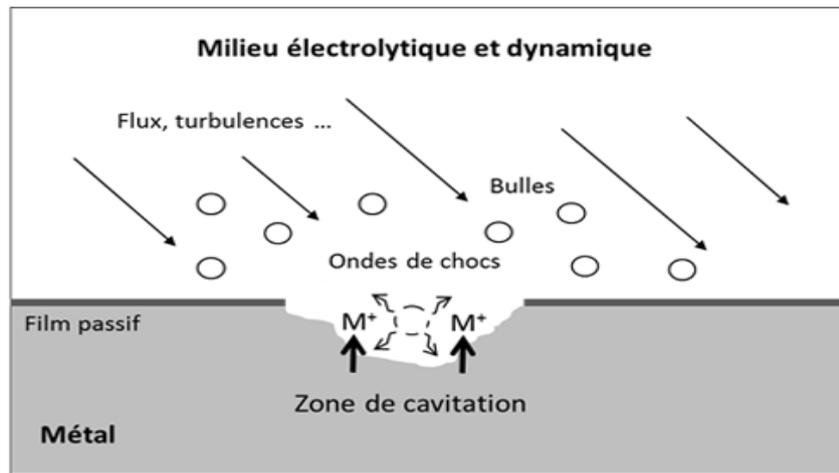


Figure I.19 : mécanisme de la corrosion par cavitation.

#### V.2.2.4. Corrosion caverneuse

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériau isolants, etc. Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse), n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres [29].

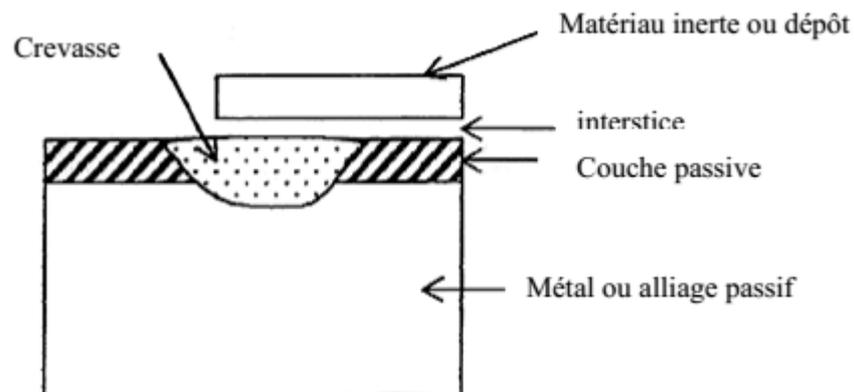


Figure I.20 : formation d'une crevasse dans un matériau.

L'anode, dans l'interstice, est le siège d'une réaction d'oxydation du métal tandis que le reste de la surface est la cathode où se produit la réduction de l'oxygène. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer.

La prévention contre la corrosion caverneuse impose l'utilisation d'assemblages sans interstices, soudés par exemple. Le nettoyage des dépôts et salissures, l'utilisation de joints solides et non poreux [29].

### V.3. Protection par les inhibiteurs

#### V.3.1. Définition

La définition de l'inhibiteur est donnée par la **N.A.C.E** (National Association of Corrosion Engin) : **"un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration"** [22].

#### V.3.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application (milieux acide, neutre, peinture etc ...) de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption, passivation, précipitation.....) [23, 24].

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs :

- Les inhibiteurs anodiques.
- Les inhibiteurs cathodiques.
- Les inhibiteurs mixtes.

Un **inhibiteur anodique** diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de la corrosion dans le sens positif.

Un **inhibiteur cathodique**, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Un **inhibiteur mixte** diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [25].

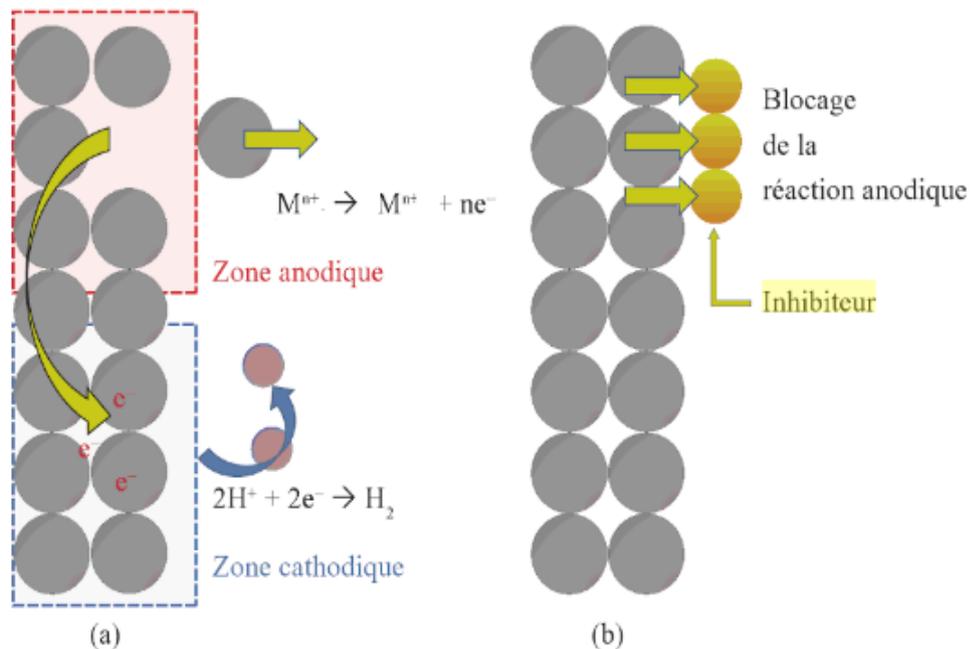


Figure I.21 : Le rôle d'un inhibiteur anodique.

### V.3.3. Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux [26].

**V.3. 4. Domaines d'application**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de refroidissement d'automobile, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- Stockage ou transport des produits métalliques.
- Huiles de lubrification et de coup, liquides de freins.
- Protection des armatures de béton [26].

# *Chapitre II*

*Matériaux et techniques  
expérimentales*

Ce chapitre a pour le but de présenter brièvement les matériaux et les techniques expérimentales, électrochimiques et d'analyse qui consistent à étudier le comportement à la corrosion des échantillons immergés dans différents milieux électrolytiques.

## I. Matériels utilisés

### I.1. Matériaux et solutions

#### I.1.1. Electrodes de travail

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Dans ce cas il s'agit de l'échantillon à étudier est constitué deux plaques l'une de cuivre et l'autre de l'aluminium à l'état pur, les deux électrodes ayant la même surface ( $30 \text{ cm}^2$ ).



**Figure II.1** : électrodes de cuivre et d'aluminium.

Nous choisissons ces métaux devant les critères suivant :

- Sont les moins chères, possèdent une bonne conductivité thermiques et électriques.
- Bonne résistance à la corrosion.
- La phase pure dans un system de refroidissement est la plus apte à la corrosion que la phase allié, cependant dans quelques cas les alliages soumis à la corrosion galvanique.

### I.1.2. Electrode de référence (électrode aux chlorures d'argent (Ag-AgCl))

Il s'agit d'un fil d'argent, recouvert en partie d'un film d'AgCl et immergé dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl) [27].

Chaine électrochimique :  $Ag | AgCl | \text{solution } KCl$ ,  $E^\circ_{Ag/AgCl} = 0.197 \text{ V}$

L'équation redox du couple liée à l'électrode est :

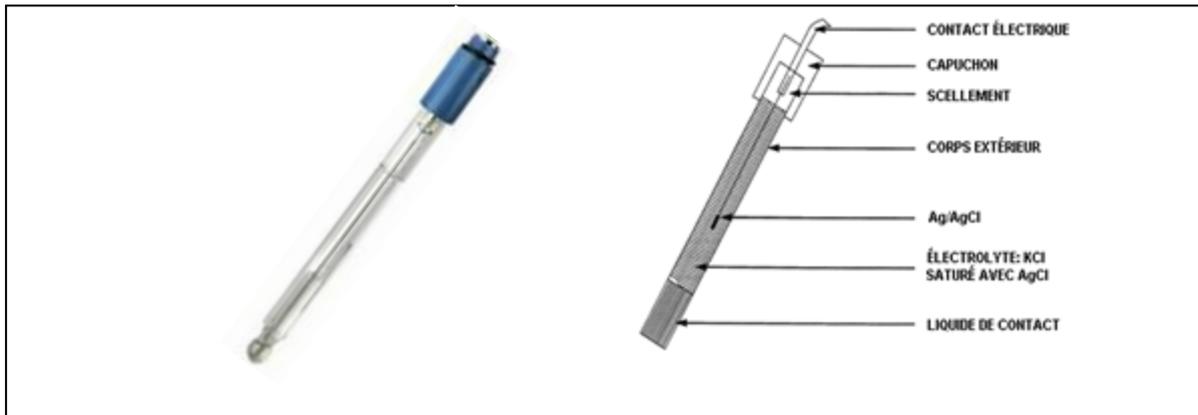


Figure II.2 : Electrode aux chlorures d'argent (Ag-AgCl)

### I.1.3. Electrode auxiliaire

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite [28]. Dans notre travail c'est l'électrode de platine.



Figure II.3 : electrode de platine.

### I.1.4. Electrolytes

#### I.1.4.1. L'eau de robinet

L'étude de l'influence de l'eau de robinet sur le comportement à la corrosion est pour le but de la comparaison avec les autres liquides de refroidissement.

#### I.1.4.2. glaceol A et B

Les caractéristiques de ces liquides sont représentées dans le tableau suivant :

	Point de congélation	Etat physique	PH	Densité à 20C° (g/cm <sup>3</sup> )	Couleur	Antigel
A	-2C°	liquide	7.33	1.016	Vert	10%
B	-4C°	liquide	8.17	1.023	Rose	5%

**Tableau II.1** : quelques caractéristiques de glaceol A et B.



**Figure II.4** : glaceols A et B .

## I.2. Matériels techniques

### I.2.1. potentiostat-galvanostat

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode. Nous avons affaire à un circuit à trois électrodes qui est utilisé couramment en électrochimie [28].



Figure II.5: Potentiostat-Galvanostat (votalab 40).

### I.2.2. Unité de démonstration électrochimique

La combinaison de trois fonctions dans une seule unité réduit considérablement le temps de préparation requis tout en simplifiant les expériences. L'unité de démonstration remplit trois objectifs:

Il fonctionne comme une alimentation, fournissant une tension alternative et continue

Il est équipé de deux instruments de mesure:

- pour des mesures de tension de 0... 60 V
- pour les mesures de courant de 0... 2 A

L'unité fonctionnelle de cette démonstration pour le voltmètre est de :

- 0.....0.2 V → 1dig = 100 mv.
- 0.....20 V → 1dig = 10 mv.



Figure II.6 : unité de démonstration électrochimique.

Dans ce travail l'unité de démonstration est utilisée pour mesurer le potentiel des électrodes en fonction de temps dans un circuit ouvert.

### I.2.3. Bain thermostaté

Cet appareil est utilisé pour étudier l'influence de la température sur le comportement de cuivre et d'aluminium à la corrosion, les essais gravimétriques s'effectuent à différentes températures 50 C°, 80C°. Un thermomètre peut être plongé dans le liquide pour en contrôler la température.



Figure II.7 : bain thermostaté.

### I.2.4. Spectrophotomètre UV-Visible

Spectrophotomètre **UV-Visible** est un appareil muni d'une source de lumière UV-visible et d'une cellule photoélectrique. Il permet de déterminer la proportion de la lumière absorbé par la cuvette contenant l'échantillon par rapport à la cuvette de référence contenant le solvant généralement l'eau.



Figure II.8 : Spectrophotomètre UV-Visible.

## II. Méthodes et Techniques expérimentales

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques. Parmi ces méthodes on peut citer :

### II.1. Technique pondérale

Appelée aussi perte de masse ou (gravimétrie), elle reflète mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. 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. Elle permet d'évaluer directement la vitesse moyenne de corrosion ou la densité du courant de corrosion qui est mesurée en fonction du temps d'immersion. Cependant, sa reproductibilité n'est pas toujours appréciable, car son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition, ce qui peut en limiter l'emploi [29].

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{t.S}$$

$\Delta m = m_i - m_f$  : la perte de masse exprimée en g

$m_i$  : la masse initiale et  $m_f$  : la masse finale

$t$  : le temps de l'immersion en min.

$S$  : surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$

$V_{\text{corr}}$  est exprimé en  $(\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{min})$

La densité du courant est déterminée par la loi de Faraday

$$I_{\text{corr}} = \frac{n . F . V_{\text{corr}}}{M}$$

- Avec :  $n$  : nombre d'électrons échangés,
- $F$  : constant de faraday ,  $F=96500$  C/mol.
- $M$  : la masse molaire.



**Figure II.9** : Spectrophotomètre UV-Visible.

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 ml. Un thermostat a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte ( glaceol vert (A) et glaceol rose (B)) à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 200 ml. Les échantillons (plaques métalliques de cuivre et de l'aluminium) sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de dimensions  $7,5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$ . Avant chaque essai, L'échantillon subit un polissage au papier abrasif pendant 10 secs. , puis rincé à l'eau distillée, nettoyé et dégraissé par l'acétone, séché à l'air libre et finalement pesé. Le contrôle de la perte de masse d'échantillons cuivre et aluminium est effectué grâce à une balance de précision. La vitesse moyenne de corrosion du cuivre ( $V_{\text{corr}}$ ) est évaluée à partir de la détermination de la perte de masse.

## II.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [30].

### II.1.2.1. Suivi de potentiel à circuit ouvert (OCP)

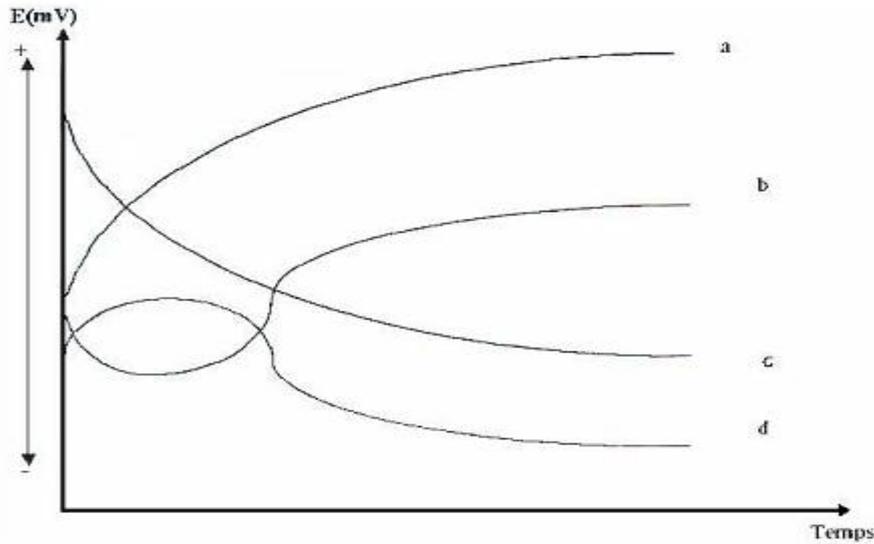
Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ....), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [31].

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore 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 [32], [33] et [34].

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon.

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température.....) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface.

Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation.



**Figure II.10** : Les courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps.

(a) : le potentiel devient plus noble, il y a formation d'un film protecteur, dit film de Passivité : matériaux passif.

(c) : destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble : matériaux actif.

(b): passivation après un début d'attaque,

(d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la dégradation pendant l'immersion en fonction du temps (durant **20 min**).

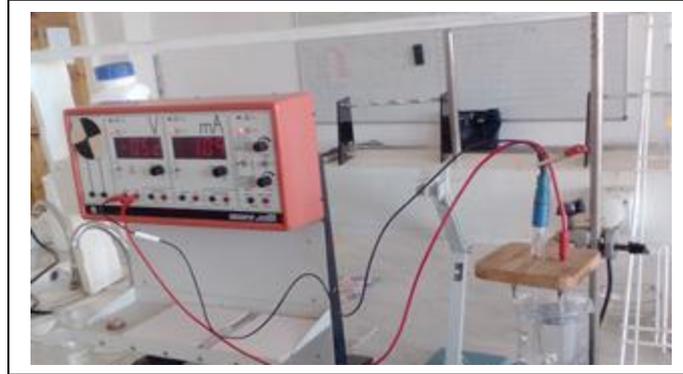
Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion dans trois différents milieux électrolytes avec agitation forte. Les relevés ont été effectués toutes les 2 min.

#### ▪ Dispositif de mesure

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué :

- D'une unité de démonstration électrochimique ;
- Electrode de référence, électrolytes A et B, l'eau de robinet ;

- Electrodes de travail de l'aluminium et de cuivre ;
- Plaque chauffante + agitateur, thermomètre, barreau magnétiques ;
- Fils de connexion + pinces ;



**Figure II.11** : réalisation d'une demi pile.

#### II.1.2.2. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [29].

### A. Les droites de Tafel

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. Le courbe  $\log(i)=f(E)$  qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites " **droites de Tafel** ".

### B. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel. Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion  $I_{corr}$ , intensité commune des composantes anodique et cathodique au Point de courant nul peut être estimé directement [35,36].

$$I = n \cdot f \cdot v$$

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

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2,303\eta}{\beta_c}\right) - \exp\left(\frac{-2,303\eta}{\beta_a}\right) \right]$$

où  $I_a$  et  $I_c$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,  $I_{corr}$  le courant de corrosion,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation  $\log(i) = f(E)$  ; avec :

$$\beta_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha) n F}$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons transférés, et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge [29].

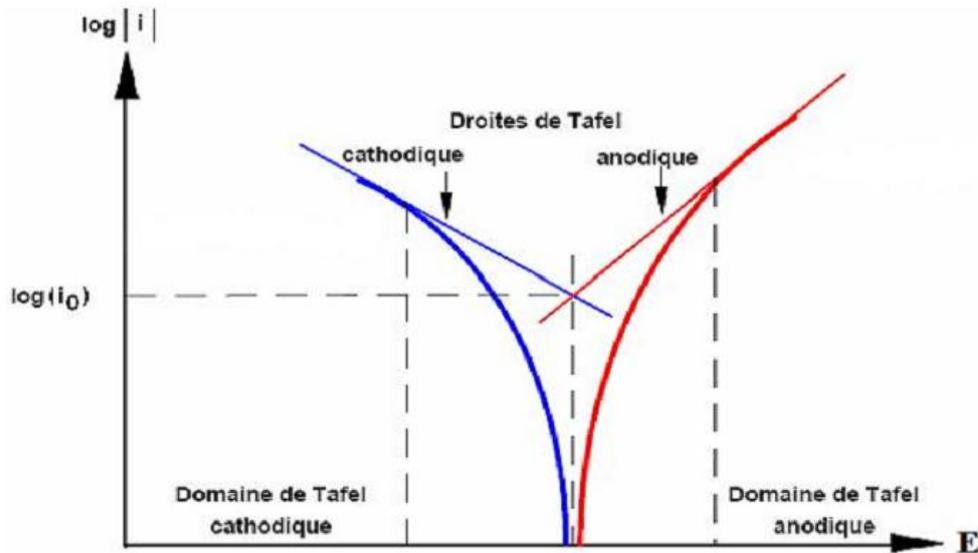
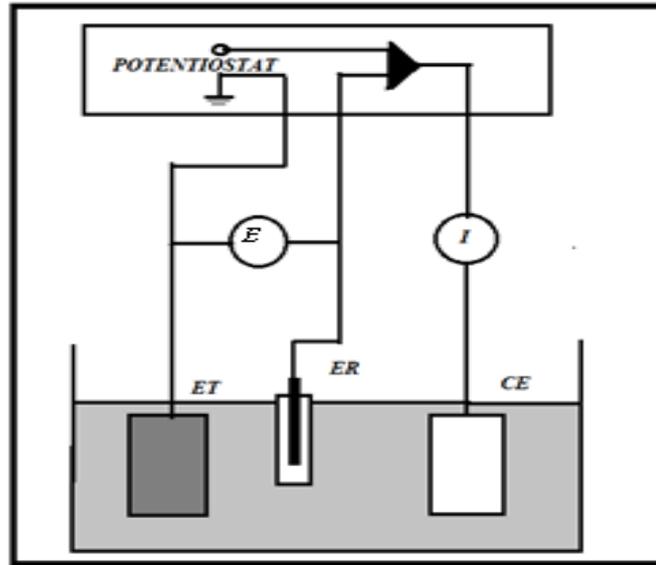


Figure II.12 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

Nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans les mêmes solutions corrosives pour déterminer les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel. Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'OCP pendant 20 min [41].

Les mesures sont réalisées dans une cellule en verre thermostatée à trois électrodes, une contre électrode, électrode de référence, électrode de travail sont associées à un potentiostat.



**Figure II.13** :montage de trois électrodes.

Les courbes de polarisation  $I=f(E)$  ont été tracées pour le milieu d'étude (Liquide de refroidissement) à différentes températures et après la stabilité du potentiel d'abandon dans un domaine de balayage compris entre -750 et 750 mv avec une vitesse de balayage de 200 mv/s après un maintien au préalable de la tension appliquée à  $E_{corr}$  pendant 20 min. Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat qui est piloté par logiciel de Voltmaster 4.

## II.2. Techniques de vérification

### II.2.1. La spectrophotométrie UV-Visible

#### II.2.1.1. Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [ 37].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [38], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore

est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [39].

### II.2.1.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [40].

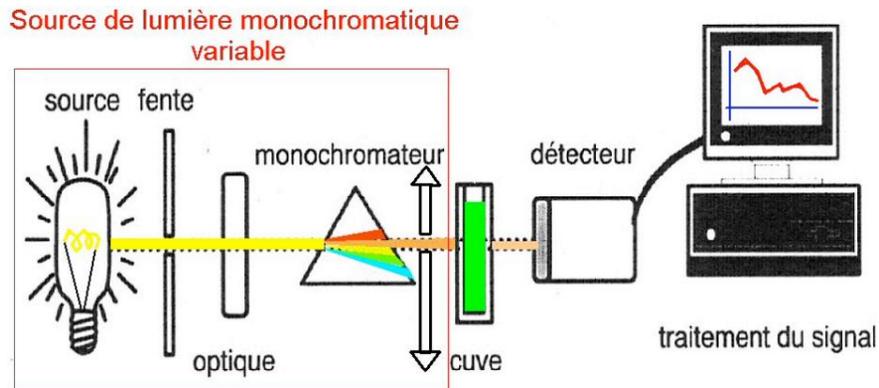


Figure II.14: Principe de spectroscopie UV- Visible.

L'expérience est réalisée à une température ambiante, les électrodes de cuivre et de l'aluminium sont immergées dans les trois solutions précédentes A, B et C durant cinq jours, après cette période les solutions sont conservées dans un milieu froid et isolé puis les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible dans l'intervalle 200 – 600.

# *Chapitre III*

*Résultats expérimentaux et discussion*

Dans ce chapitre nous regroupons les résultats de l'étude comparative sur le comportement de cuivre et d'aluminium à la corrosion dans le milieu **A** et **B** pour les essais gravimétrique et dans le milieu A,B et C pour les essais électrochimiques.

## I. Mesures gravimétriques

### I.1 Essais de corrosion

#### I.1.1. Etape 1 :L'électrode de cuivre immergé dans l'eau glaceol A à T=25C°

Les vitesses de corrosion des échantillons de cuivre( $V_{\text{corr}}$ ) ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse Les résultats de l'étude sont résumés dans le tableau suivant :

Temps (min)	0	60	120	180	240	300
$m_{\text{Cu}}$ (g)	26.99	26.92	26.90	26.87	26.80	26.75
$\Delta m$ (g)	0	0.07	0.02	0.03	0.07	0.05
$V_{\text{CORR}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .min)	0	0.039	0.0056	0.0055	0.0097	0.0056
$I_{\text{CORR}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	0	0.118	0.017	0.017	0.03	0.017

**Tableau III.1** : paramètres gravimétriques de cuivre dans l'eau glaceol A.

Avec :

- $\Delta m = 26.99 - 26.92 = 0.07$  g.
- $V_{\text{CORR}} = \frac{70}{60.7,5.4} = 0,039$  mg.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>.
- $I_{\text{CORR}} = \frac{2.96500.0,039}{63,546} 10^{-3} = 0.118$  A/cm<sup>2</sup>.

## I.1.2. Etape 2 :L'électrode de cuivre immergé dans l'eau glaceol B àT=25C°

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Temps (min)	0	60	120	180	240	300
$m_{Cu}$ (g)	26,99	26,946	26,90	26,85	26,84	26,80
$\Delta m$ (g)	0	0.044	0.046	0.05	0.01	0.04
$V_{CORR}$ (mg /cm <sup>2</sup> .min)	0	0.024	0.0127	0 .005	0.00925	0.00183
$I_{CORR}$ (A/cm <sup>2</sup> )	0	0.074	0.038	0.028	0.0042	0.013

Tableau III.2 : paramètres gravimétriques de cuivre dans l'eau glaceol B.

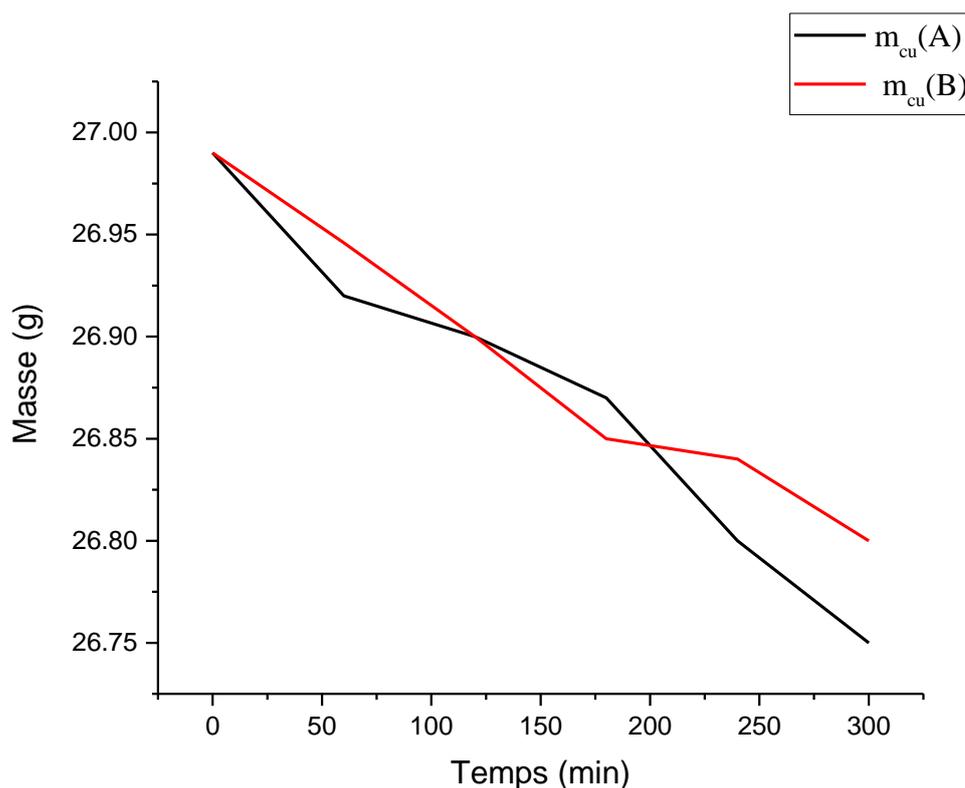


Figure III.1 : Evolution de perte de masse de cuivre en fonction du temps.

**I.1.3. Etape 3 :L'électrode de l'aluminium immergé dans l'eau glaceol A à T=25C°**

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

<b>Temps (min)</b>	0	60	120	180	240	300
<b>m<sub>Al</sub> (g)</b>	8.115	8.091	8.083	8.059	7.999	7.92
<b>Δm(g)</b>	0	0.024	0.008	0.024	0.069	0.07
<b>V<sub>CORR</sub>(mg /cm<sup>2</sup> .min)</b>	0	0.013	0.0023	0.0045	0.0083	0.0078
<b>I<sub>CORR</sub>(A/cm<sup>2</sup>)</b>	0	0.134	0.024	0.047	0.102	0.083

**Tableau III.3** : paramètres gravimétriques de l'aluminium dans l'eau glaceol B.

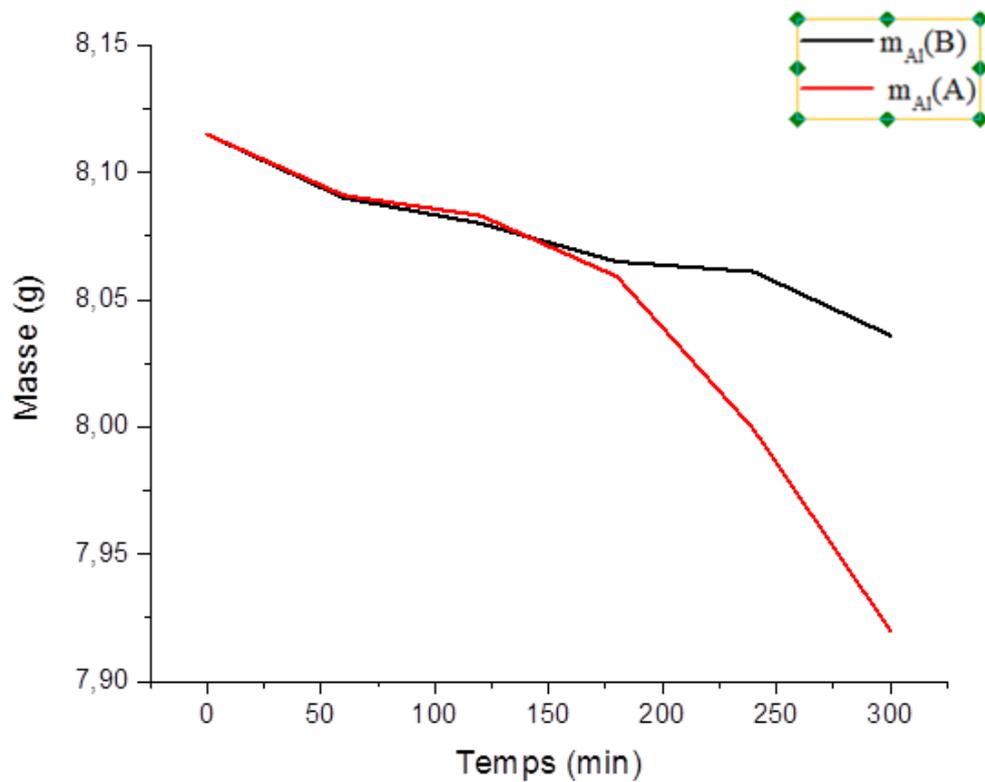
**I.1.4. Etape 4 :L'électrode de l'aluminium immergé dans l'eau glaceol B àT=25C°**

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

<b>Temps (min)</b>	0	60	120	180	240	300
<b>m<sub>Al</sub> (g)</b>	8.115	8.09	8.08	8.065	8.061	8.036
<b>Δm(g)</b>	0	0.025	0.01	0.015	0.004	0.025
<b>V<sub>CORR</sub>(mg /cm<sup>2</sup> .min)</b>	0	0.0138	0.0028	0.0027	0.00056	0.0028
<b>I<sub>CORR</sub>(A/cm<sup>2</sup>)</b>	0	0.149	0.029	0.03	0.006	0.03

**Tableau III.4** : paramètres gravimétriques de l'aluminium dans l'eau glaceol A.

Dans la **figure III.1** , nous constatons une diminution de masse de cuivre dans les deux solutions, ce qui est dû à la survenue à des réactions électrochimiques basées sur le principe du transfert de charge entre les liquides de refroidissement et l'électrode provoquant la corrosion et la dégradation du cuivre, Notez également la différence de performance entre les solvants, car la solution verte provoque une plus grande corrosion du cuivre, en raison de différences de composition.



**Figure III.2 :** Evolution de perte de masse d'aluminium en fonction du temps.

Dans la **figure III.2**, nous remarquons que l'eau vert a un impact négatif sur l'aluminium, contrairement à l'eau rose, qui préserve l'aspect morphologique du métal, peut-être parce qu'elle contient un inhibiteur très efficace.

Bien entendu, la vitesse de corrosion de l'aluminium dans le glaceol vert est supérieure à celle dans le glaceol rose et c'est ce que montrent les tableaux précédents.

## I.2. Influence de la température

### I.2.1. Comportement de cuivre dans les glaceols A et B à différentes températures

Les résultats obtenus après 5 heures sont résumés dans le tableau suivant :

Température (C°)	25		50		80	
Milieux	A	B	A	B	A	B
La masse initiale $m_i$ (g)	26.99	26.99	26.99	26.99	26.99	26.99
La masse finale $m_f$ (g)	26.75	26.80	26.72	26.727	26.689	26.709
L'écart $\Delta m$ (g)	0.24	0.19	0.27	0.263	0.301	0.281
$V_{CORR}$ (mg/cm <sup>2</sup> .min)	0.026	0.021	0.03	0.029	0.33	0.031
$I_{CORR}$ (A/cm <sup>2</sup> )	0.08	0.064	0.091	0.088	0.11	0.094

Tableau III.5 : Influence de la température sur la masse du cuivre pendant 5 heures.

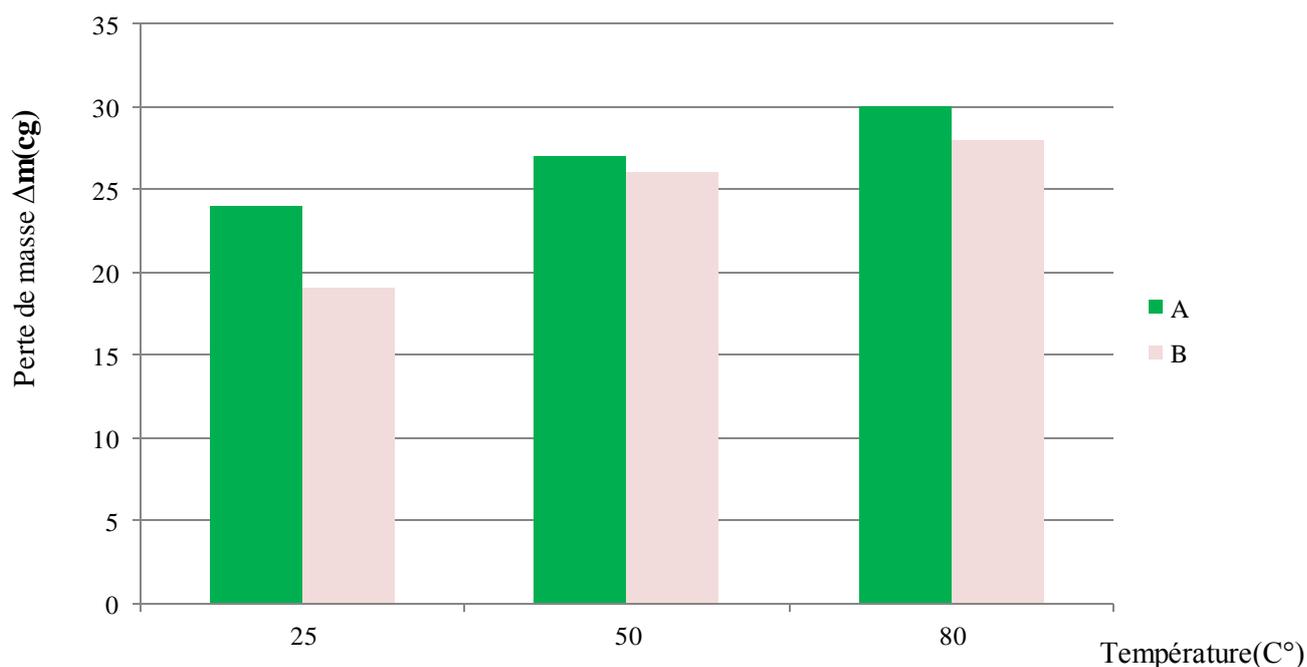


Figure III.3 : Evolution de perte de masse de cuivre en fonction de température.

### I.2.2. Comportement d'aluminium dans les glaceols A et B à différentes températures

Les résultats obtenus après 5 heures sont résumés dans le tableau suivant :

Température (C°)	25		50		80	
Milieux	A	B	A	B	A	B
La masse initiale $m_i$ (g)	8.115	8.115	8.115	8.115	8.115	8.115
La masse finale $m_f$ (g)	7.92	8.036	7.905	8.024	7.875	8.005
L'écart $\Delta m$ (g)	0.195	0.079	0.21	0.091	0.24	0.11
$V_{CORR}$ (mg/cm <sup>2</sup> .min)	0.022	0.0088	0.023	0.01	0.026	0.012
$I_{CORR}$ (A/cm <sup>2</sup> )	0.23	0.094	0.25	0.108	0.28	0.13

Tableau III.6: Influence de la température sur la masse de l'aluminium pendant 5 heures.

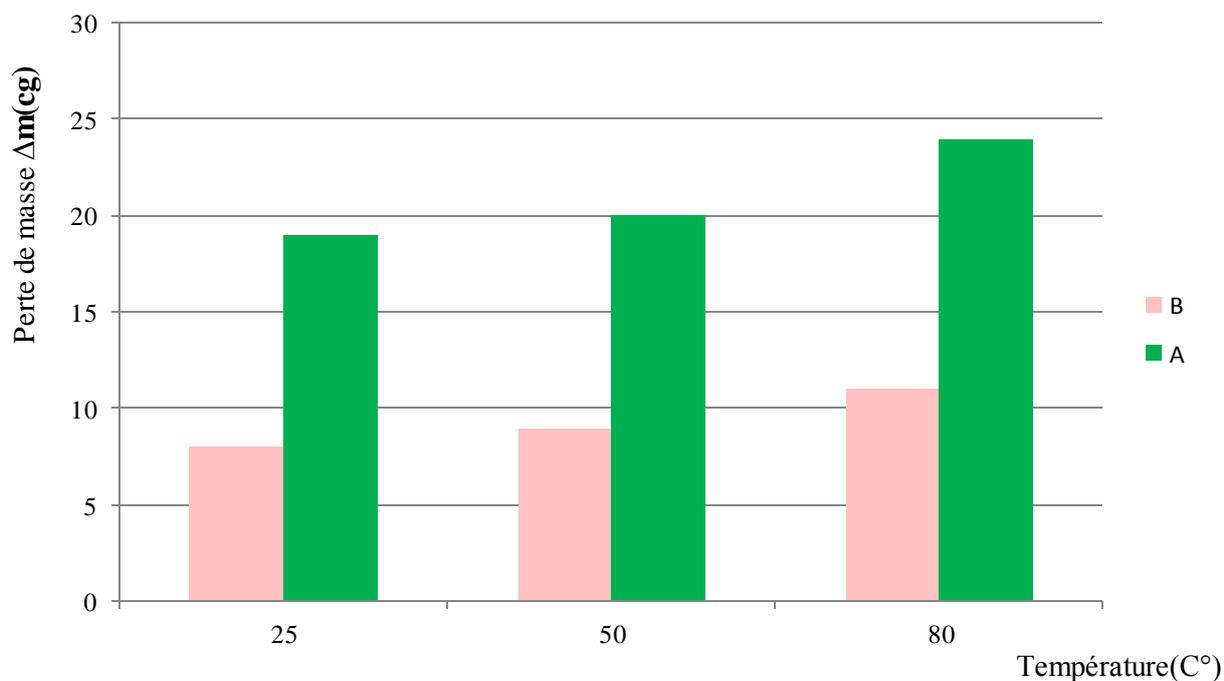


Figure III.4 : perte de masse de l'aluminium en fonction de température.

Sur la **figure III.3**, nous observons une différence de perte de masse entre la solution verte et la solution rose, ce qui est logique pour le cuivre, qui est plus affecté par la présence d'eau verte que dans l'eau rose, comme en témoignent les résultats précédents.

L'augmentation de la perte de masse, quant à elle, est due à l'effet négatif de la température élevée, qui conduit spontanément à accélérer la réaction électrochimique entre l'électrode de cuivre et la solution et donc un transport de charges plus rapide de charges et une corrosion plus importante pour le métal comme cela est évident, en particulier dans l'eau verte.

Sur la **figure III.4**, nous observons des différences significatives entre la perte de masse dans l'eau verte et l'eau rose. Nous notons également que l'augmentation aussi sous l'effet de la température, que plus la température est élevée, plus la perte de masse de l'électrode immergée est grande, ce qui entraîne une réaction d'oxydation et à cette fois, nous avons prouvé que l'eau rose avait un effet négatif sur l'aluminium, qui est plus corrosif en sa présence, bien que ce dernier contienne des inhibiteurs extrêmement efficaces, ce qui peut avoir été causé par un traitement de surface effectué avant chaque expérience ou par d'autres composants qui sert à stopper l'effet d'inhibiteur.

La conclusion de tout cela est que la vitesse de corrosion du cuivre et de l'aluminium augmente sous l'influence des températures élevées.

## II. Méthodes électrochimiques

Avant les essais électrochimiques, la surface de l'électrode de travail subi un polissage aux papiers abrasifs, un dégraissage à l'acétone et enfin un lavage à l'eau distillée.

### II.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la dégradation pendant l'immersion en fonction du temps (durant **20 min**).

Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion dans trois différents milieux électrolytes avec agitation forte. Les relevés ont été effectués toutes les 2 min.

#### II.1.1. Comportement de cuivre à T= 25C°

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
E <sub>C</sub> (mv)	-4900	1380	3390	4050	4940	5250	5400	5530	5760	5740	5770
E <sub>B</sub> (mv)	-8900	7400	-6970	-4820	-4370	-3860	-3750	-3440	-3250	-3000	-2820
E <sub>A</sub> (mv)	-3360	-1470	-1090	-920	-870	-740	-540	120	860	1130	1090

**Tableau III.7** : évolution de potentiel de cuivre en fonction du temps à T=25 C°.

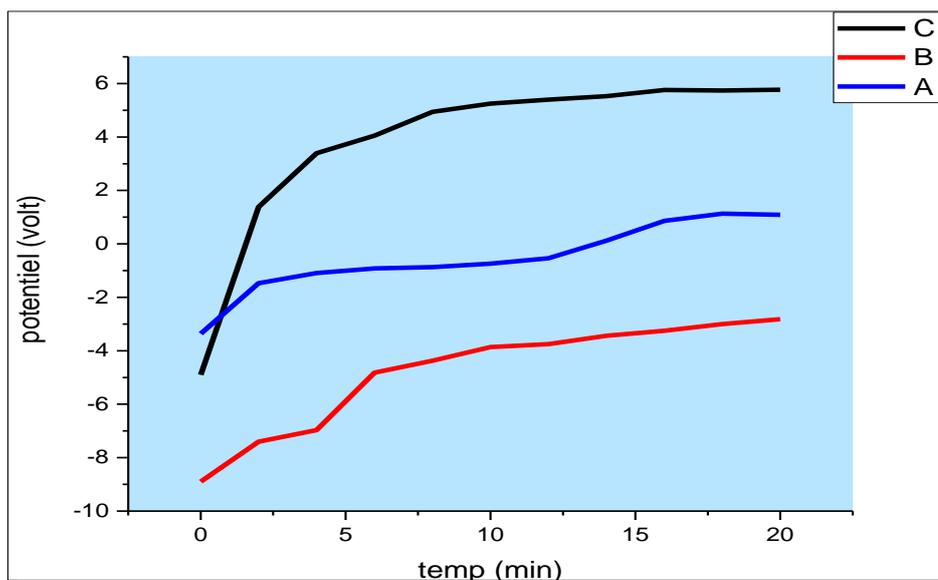


Figure III.5 : courbe de potentiel de cuivre en fonction du temps à  $T= 25\text{ C}^\circ$ .

### II.1.2. Comportement de cuivre à $T= 50\text{ C}^\circ$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$E_A(\text{mv})$	1210	1580	1830	1940	2010	2090	2150	2170	2190	2200	2240
$E_B(\text{mv})$	-6400	-4100	-2900	-2000	-1270	-820	-620	-410	-340	-160	-50
$E_C(\text{mv})$	-370	2980	3720	4540	4870	5020	4970	5010	4890	4970	5010

Tableau III.8 : évolution de potentiel de cuivre en fonction du temps à  $50\text{ C}^\circ$ .

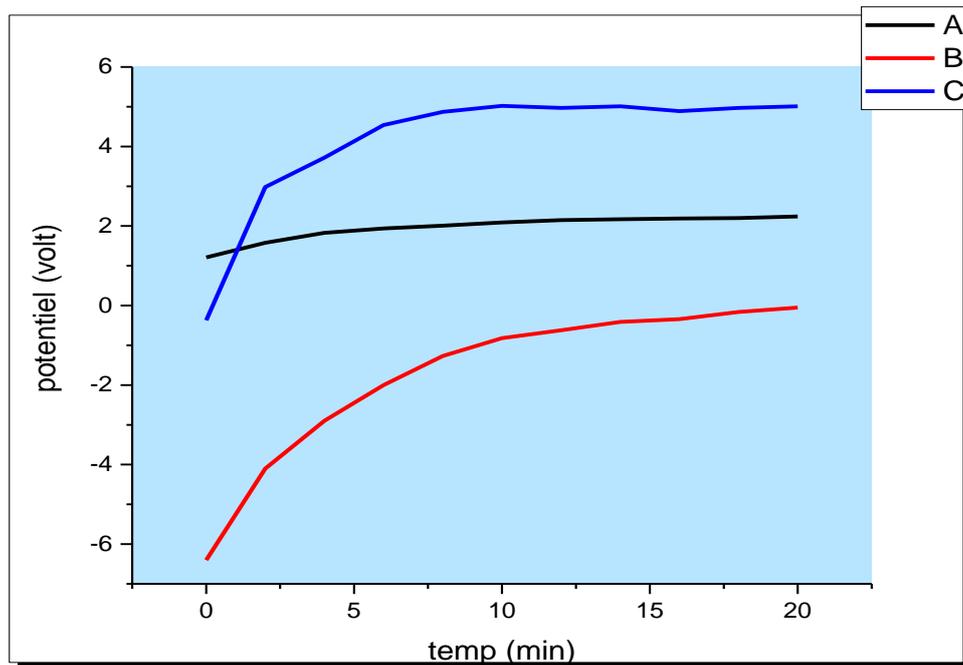


Figure III.6 : courbe de potentiel de cuivre en fonction du temps à T=50°C.

### II.1.3. Comportement de cuivre à T= 80 C°

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
E <sub>A</sub> (mv)	860	3230	3540	3620	3750	3910	4120	4250	4440	4590	4750
E <sub>B</sub> (mv)	-6000	-2900	-700	-790	390	1480	1740	2070	2462	2680	2770
E <sub>C</sub> (mv)	2530	3450	3970	4380	4810	5270	5360	5590	5770	5850	5910

Tableau III.9 : évolution de potentiel de cuivre en fonction du temps à T= 80C°

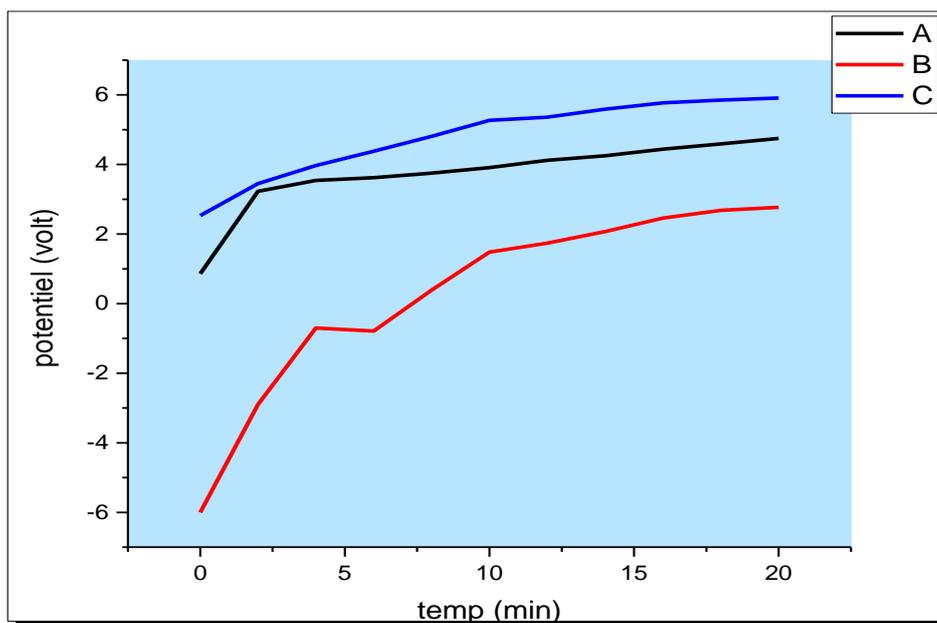


Figure III.7 : courbe de potentiel de cuivre en fonction du temps à T= 80 C°.

**II.1.4. Comportement de l'aluminium à T= 25 C°**

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
E <sub>A</sub> (mv)	-7,8	-6,8	-6,4	-6,1	-6	-5,7	-5,6	-5,5	-5,4	-5,3	-5,2
E <sub>B</sub> (mv)	-9,6	-9	-8,9	-8,8	-8,7	-8,6	-8,5	-8,4	-8,3	-8,2	-8,1
E <sub>C</sub> (mv)	-9,3	-7,8	-7,7	-7,4	-7,3	-7,1	-7	-6,7	-6,6	-6,3	-6,1

Tableau III.10 : évolution de potentiel de l'aluminium en fonction du temps à T=

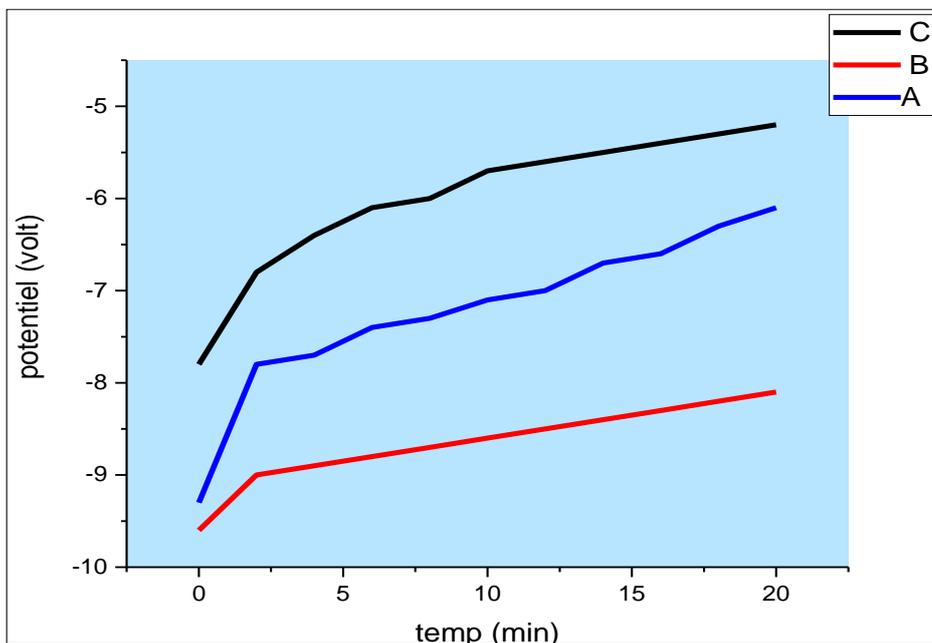


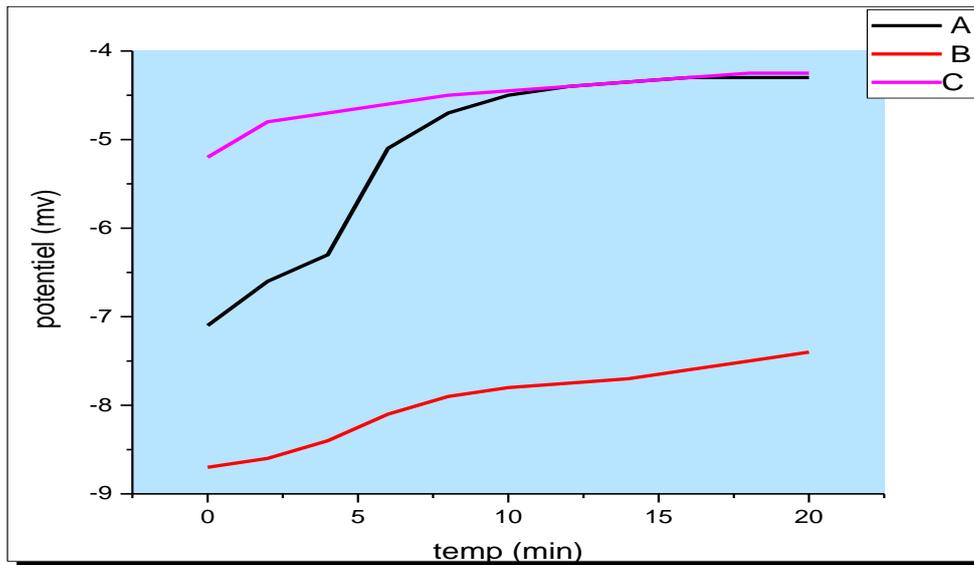
Figure III.8 : courbe de potentiel de l'aluminium en fonction du temps à T= 25 C°.

II.1.5. Comportement de l'aluminium à T=50C°

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
E <sub>A</sub> (mv)	-7,1	-6,6	-6,3	-5,1	-4,7	-4,5	-4,4	-4,35	-4,3	-4,3	-4,3
E <sub>B</sub> (mv)	-8,7	-8,6	-8,4	-8,1	-7,9	-7,8	-7,75	-7,7	-7,6	-7,5	-7,4
E <sub>C</sub> (mv)	-5,2	-4,8	-4,7	-4,6	-4,5	-4,45	-4,4	-4,35	-4,3	-4,25	-4,25

Tableau III.11 : évolution de potentiel de l'aluminium en fonction du temps à T=50C°.



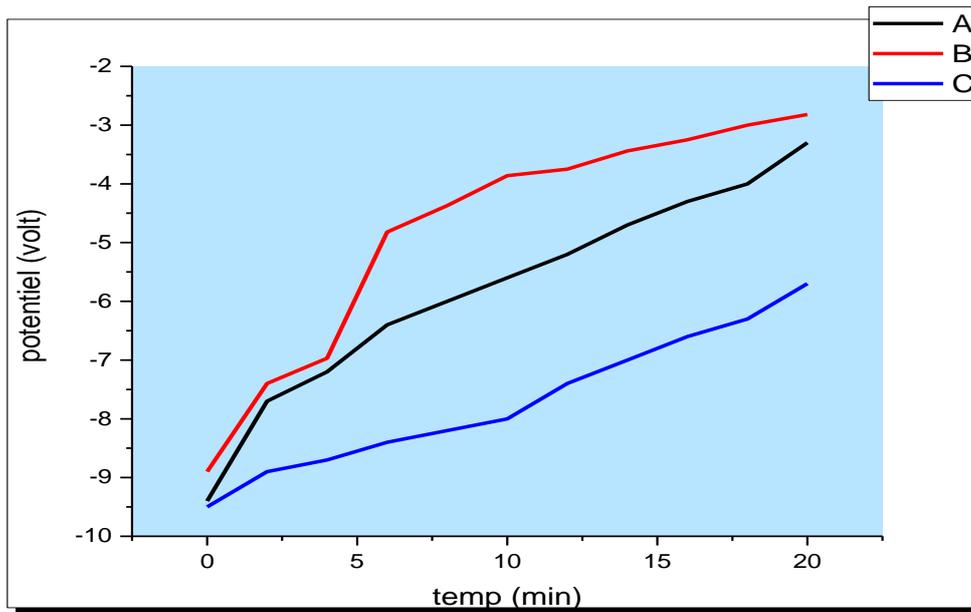
**Figure III.9** : courbe de potentiel de l'aluminium en fonction du temps à  $T= 50\text{ C}^\circ$ .

### II.1.6. Comportement de l'aluminium à $T= 80\text{ C}^\circ$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$E_A(\text{mv})$	-9,4	-7,7	-7,2	-6,4	-6	-5,6	-5,2	-4,7	-4,3	-4	-3,3
$E_B(\text{mv})$	-10,5	-8,9	-9	-9	-8,9	-8,9	-8,8	-8,8	-8,7	-8,7	-8,7
$E_C(\text{mv})$	-9,5	-8,9	-8,7	-8,4	-8,2	-8	-7,4	-7	-6,6	-6,3	-5,7

**Tableau III.12** : évolution de potentiel de l'aluminium en fonction du temps à  $T= 80\text{ C}^\circ$ .



**Figure III.10:** courbe de potentiel de l'aluminium en fonction du temps à  $T= 80$

Le comportement de l'aluminium et du cuivre varie d'une solution à l'autre en fonction de la température qui influence la réaction: on observe que dans la plupart des courbes, le potentiel commence à augmenter dans les premières minutes, ce qui est causé par l'attaque des ions présents dans la solution.

Cette augmentation du potentiel libre est liée à l'accroissement d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du matériau [51]. Ce qui provoque l'oxydation du métal et après le potentiel tendance à stabiliser jusqu'à une certaine valeur nommée le potentiel de corrosion. Ce qui est influencé par plusieurs facteurs, notamment la température du milieu électrolytique et la nature de l'inhibiteur qui entrent dans la formulation de la solution, et le PH ( $PH_A = 7.33$ ,  $PH_B = 8.17$ ) mais il ne dépend pas de caractéristiques du métal (l'état de la surface, la résistance mécanique .....etc...).

Cette stabilité est due à l'existence d'une couche superficielle protectrice limitant ou les ions dans la solution et le métal. Ce phénomène est appelé la passivation ou passivité qui

présente généralement un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

Dans la plupart des cas (aluminium, acier, acier inoxydable, titane...), ce film passif apparaît spontanément par oxydation.

### II.1.8. L'effet de la température sur le potentiel de corrosion de cuivre

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Température(C°)	25			50			80		
électrolyte	A	B	C	A	B	C	A	B	C
$E_{CORR}(mv)$	1090	-2820	5770	2240	-50	5010	4750	2770	5910

Tableau III.13 : évolution de potentiel de corrosion de cuivre en fonction de la température.

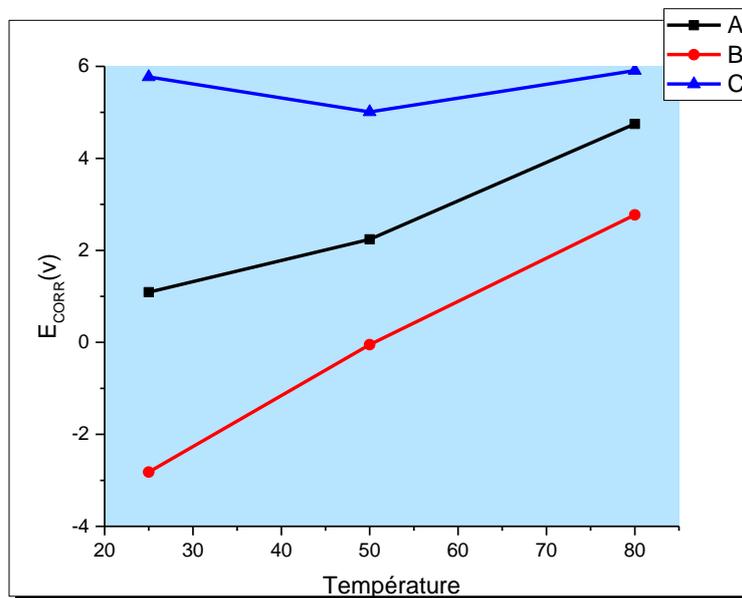


Figure III.11 : courbe de potentiel de corrosion de cuivre en fonction de la température.

L'effet de la température a accentué le déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives[14]. L'étude de l'influence de la température, qui avait pour but de simuler les conditions à l'état d'exploitation des matériaux, révèle une bonne efficacité du liquide de refroidissement commercial glaceol B [13]. Par rapport à l'augmentation de la température, les potentiels d'abandon présentent une augmentation liée à l'attaque de la surface métallique à des températures supérieures à 50°C.

Le potentiel de corrosion de cuivre augmente sous l'effet de la température dans les solutions verte et rose, contrairement à l'eau de robinet, car nous notons que le potentiel est diminué et que cela peut être dû aux bulles d'eau qui commencent à se former à haute température et assurent aussi la protection du métal mais n'est pour une longue durée, lorsqu'on augmente la température à 80 °C le potentiel de corrosion devient plus noble.

**II.1.9. L'effet de la température sur le potentiel de corrosion de l'aluminium**

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Température(C°)	50			25			80		
électrolyte	A	B	C	A	B	C	A	B	C
$E_{CORR}(mv)$	-4.3	-7.4	-4.25	-6.1	-8.1	-5.2	-5.7	-8.7	-3.3

Tableau III.14 : évolution de potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de la température.

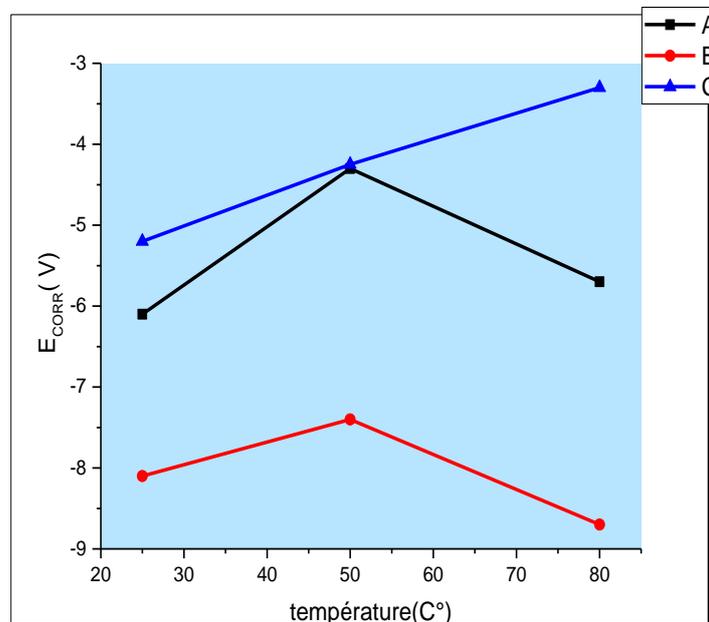


Figure III.12 : courbe de potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de la

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus montrent que l'effet du refroidissement de l'eau rose est plus apparent à haute température car le potentiel de corrosion de l'aluminium est relativement élevé à une température ambiante et lorsque le chauffage augmente le potentiel augmente et ne diminue pas comme nous le voyons dans la courbe A et B, cette diminution a cause de l'effet puissant de l'inhibiteur qui porté par le liquide de refroidissement comme indiqué dans la courbe b.

## II.2. Courbes de polarisation

### II.2.1. Courbes de potentiel en fonction de temps $E = f(t)$

Les figures II.11-16 présentent l'évolution du potentiel de cuivre et de l'aluminium en fonction de temps pendant les 20 premières minutes d'immersion pour différentes températures :

#### II.2.1.1. Comportement de cuivre à $T = 25\text{ C}^\circ$

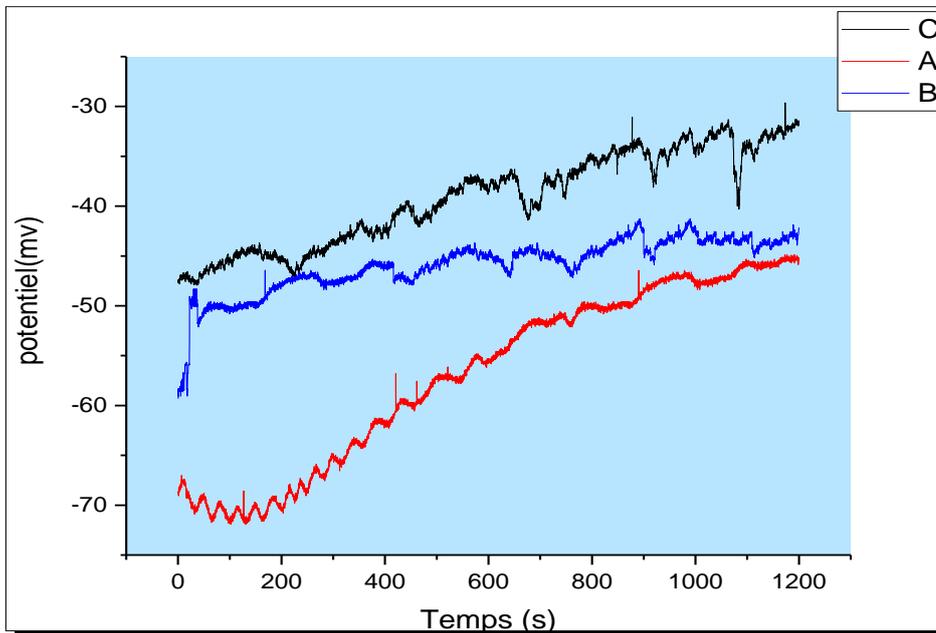
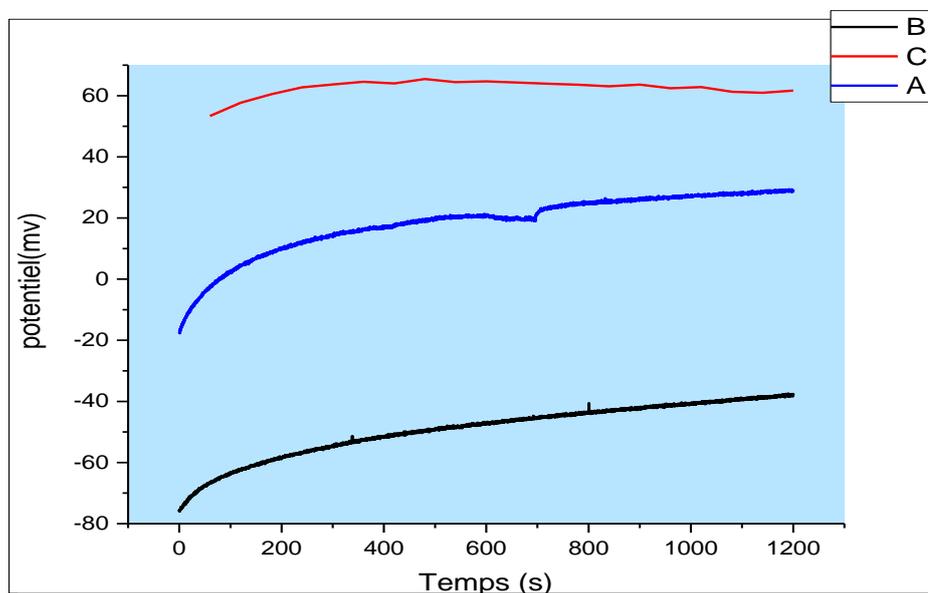
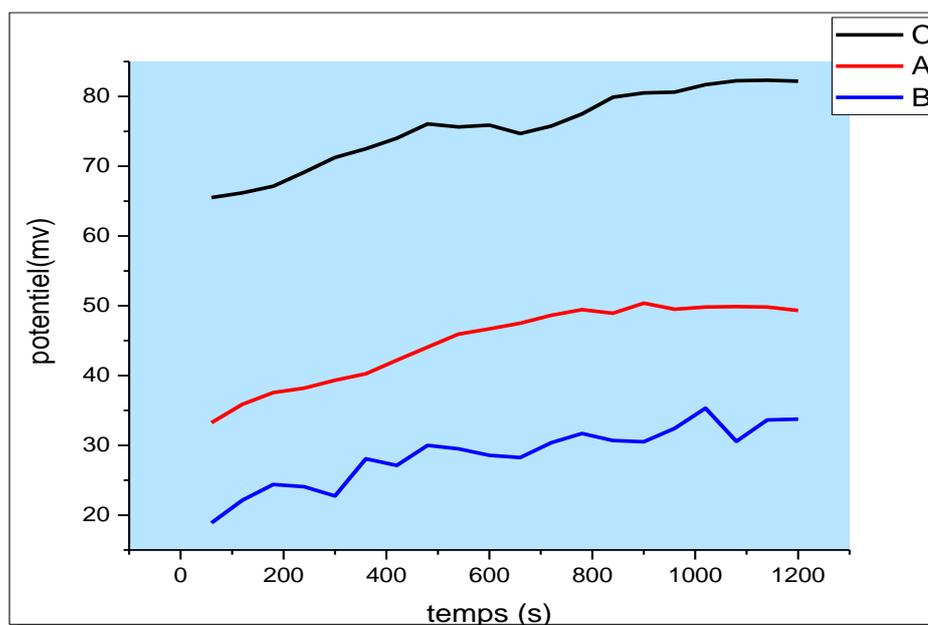


Figure III.13 : Courbes  $E = f(t)$  de cuivre à  $25\text{ C}^\circ$ .

II.2.1.2. Comportement de cuivre à  $T= 50\text{ C}^\circ$ Figure III.14 : Courbes  $E= f(t)$  de cuivre à la température ambiante.II.2.1.3. Comportement de cuivre à  $T= 80\text{ C}^\circ$ Figure III.15 : Courbes  $E= f(t)$  de cuivre à  $80\text{ C}^\circ$ .

II.2.1.4. Comportement de l'aluminium à T= 25 C°

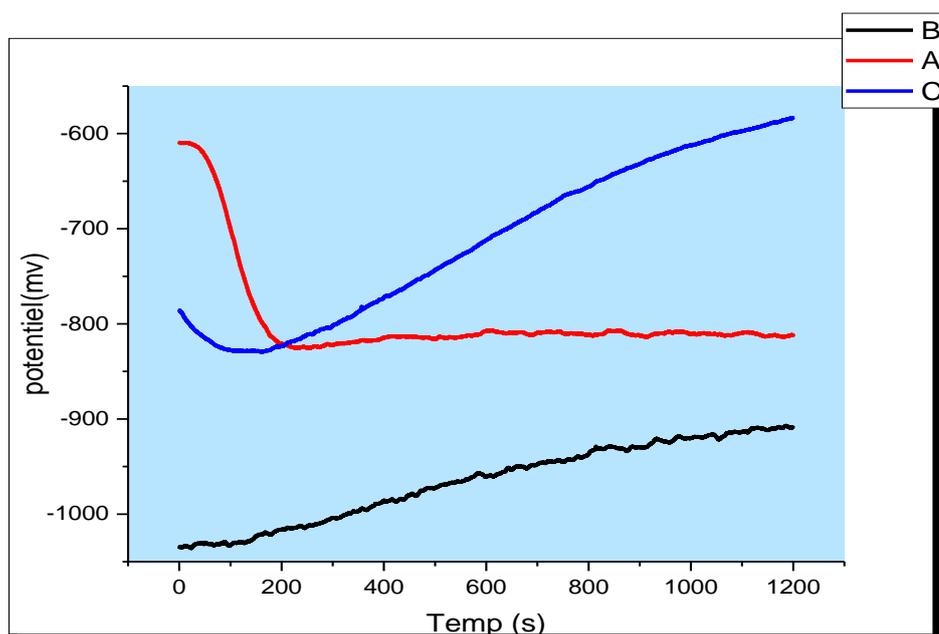


Figure III.16 : Courbes E= f(t) de l'aluminium à T= 25 C°.

II.2.1.5. Comportement de l'aluminium à T= 50 C°

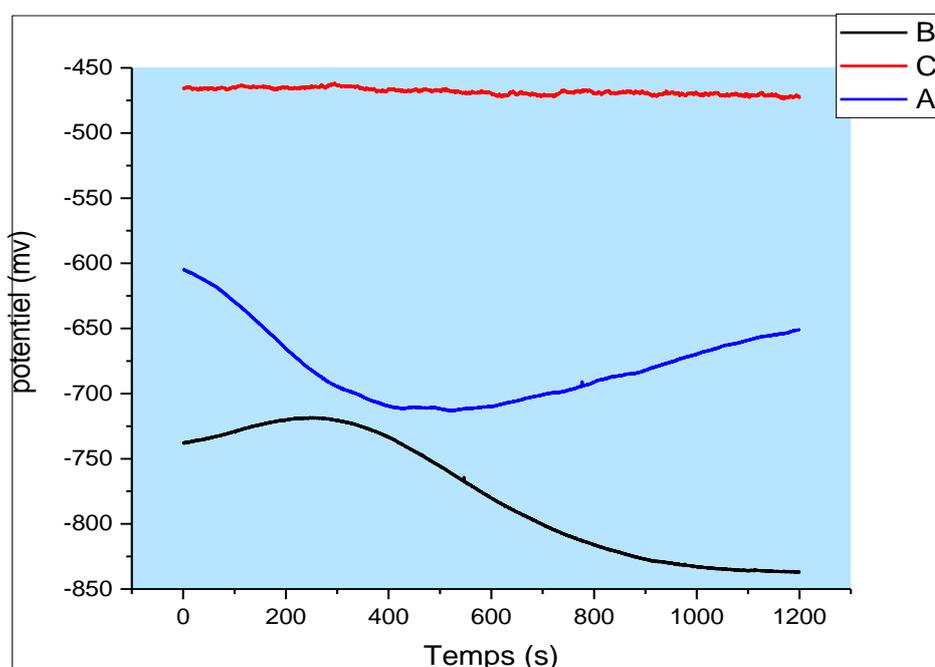


Figure III.17 : Courbes E= f(t) de l'aluminium à T=50 C°.

II.2.1.6. Comportement de l'aluminium à T= 80 C°

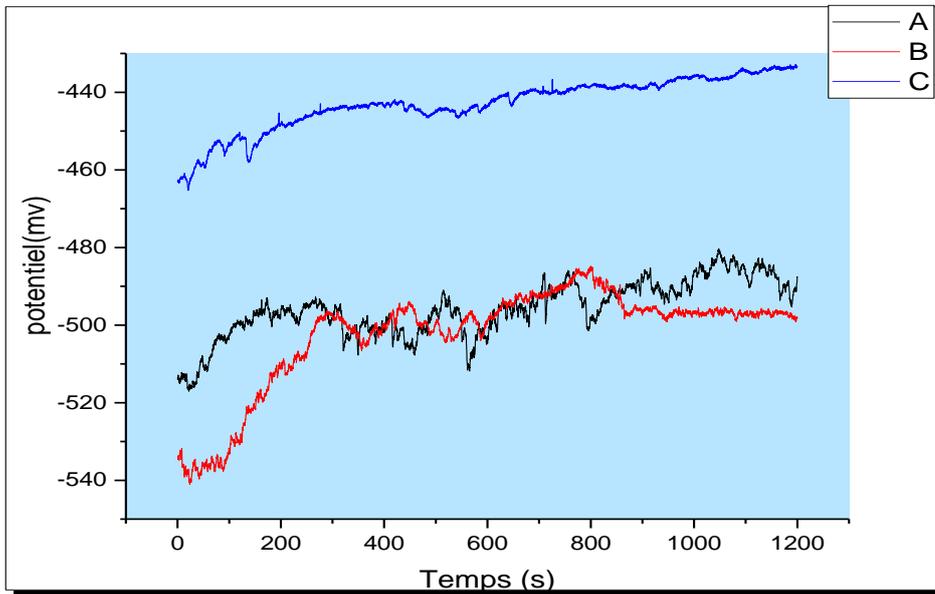


Figure III.18 : Courbes E= f(t) de l'aluminium à 80 C° .

Les résultats obtenus pour toutes les solutions à différentes températures 25°C,50°C et 80°C sont regroupés dans le tableau suivant :

	Température(C°)	25			50			80		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
	électrolyte	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Cu	E <sub>CORR</sub> (mv)	-42	-44	-32	29	-35	60	50	36	82
Al	E <sub>CORR</sub> (mv)	-810	-906	-526	-643	-836	-470	-491	-493	-434

Tableau III.15 : évolution de potentiel de corrosion en fonction de la température.

## II.2.2. Courbes logarithmiques de potentiel-intensité $\text{Log}(I)=f(E)$

### II.2.2.1. Comportement de cuivre à $T= 25\text{ C}^\circ$

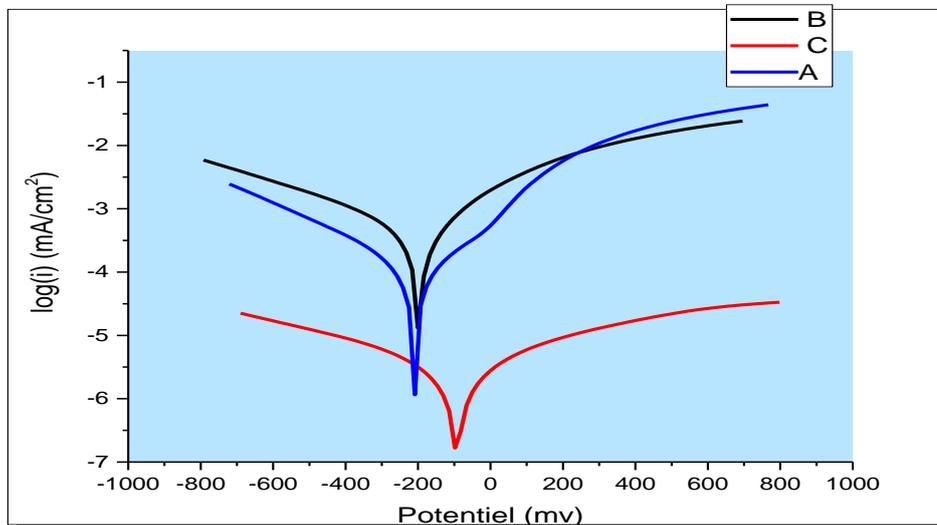


Figure III.19 : Courbes  $\text{Log}(I)=f(E)$  de cuivre à la température ambiante.

### II.2.2.2. Comportement de cuivre à $T= 50\text{ C}^\circ$

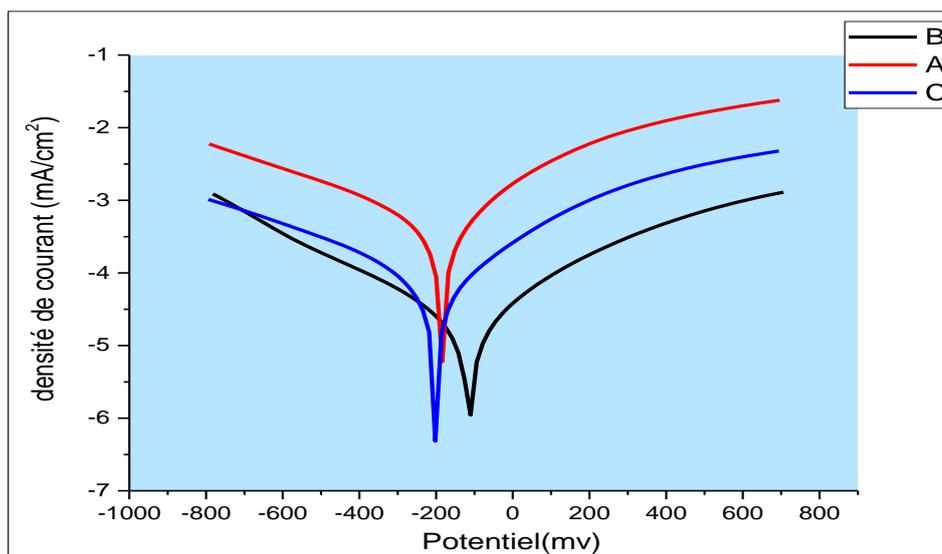
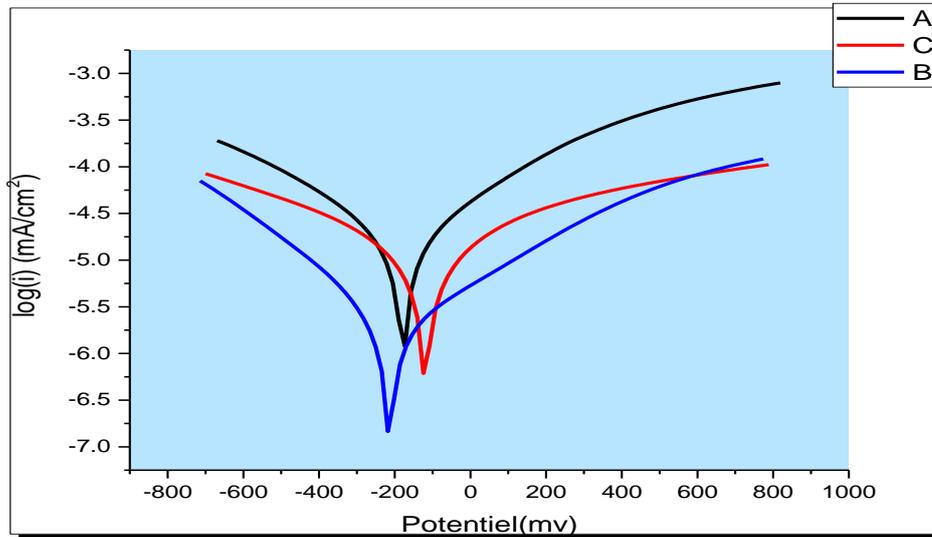
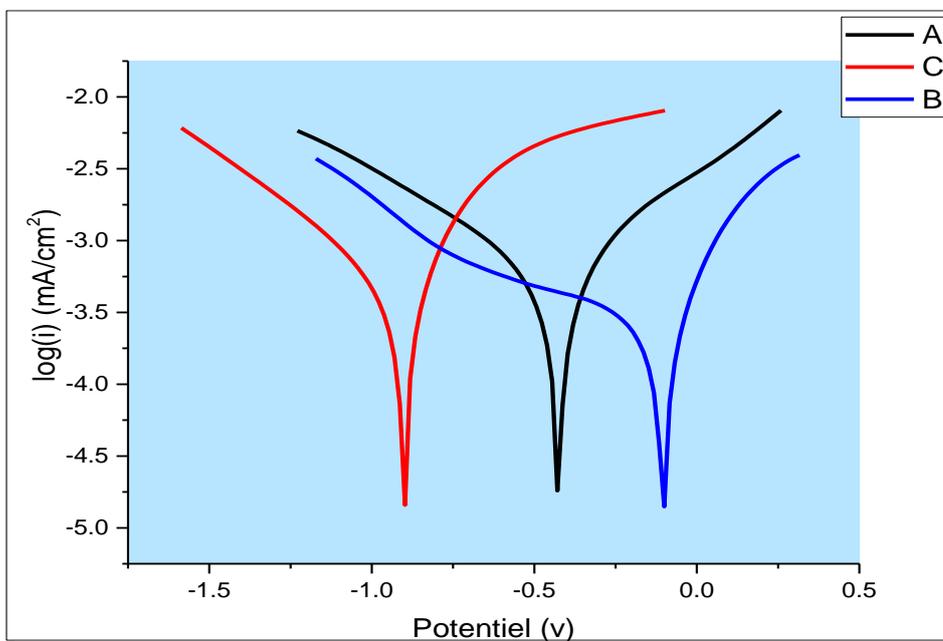
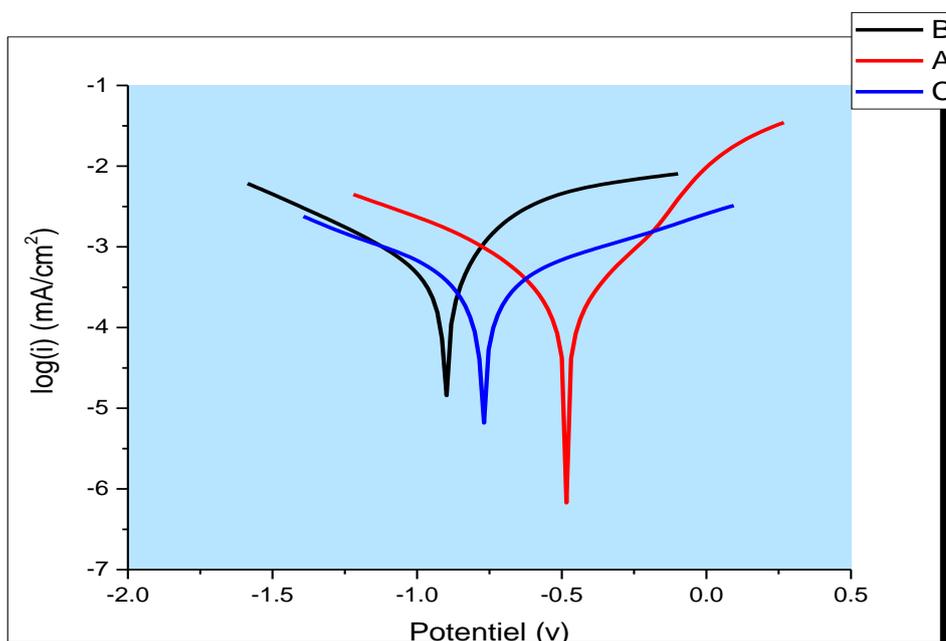


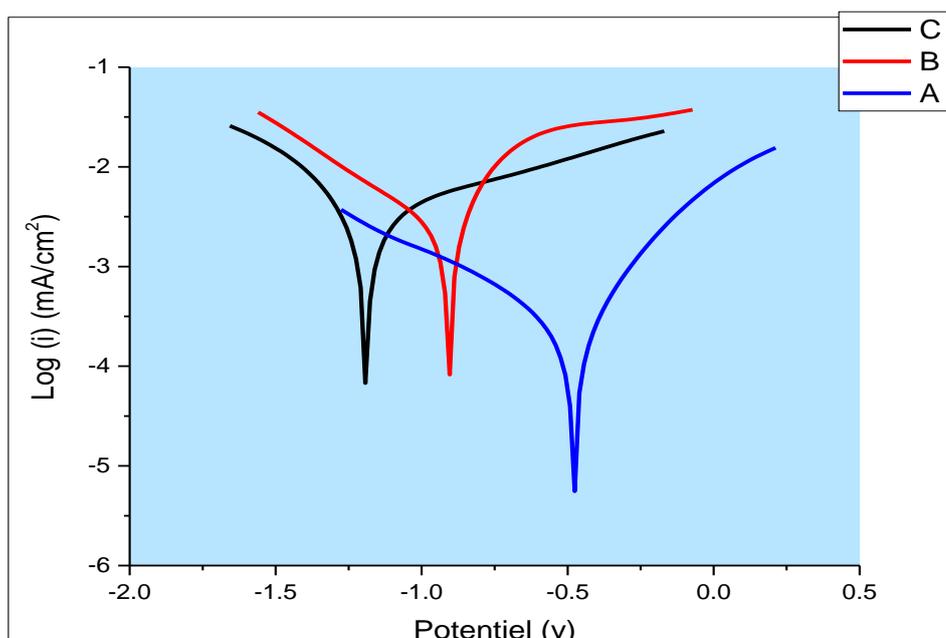
Figure III.20 : Courbes  $\text{Log}(I)=f(E)$  de cuivre à  $T=50\text{ C}^\circ$ .

II.2.2.3. Comportement de cuivre à  $T= 80\text{ C}^\circ$ Figure III.21 : Courbes  $\text{Log}(I)= f(E)$  de cuivre à  $T=80\text{ C}^\circ$ .II.2.2.4. Comportement de l'aluminium à  $T= 25\text{ C}^\circ$ Figure III.22 : Courbes  $\text{Log}(I)= f(E)$  de L'aluminium à  $T=25\text{ C}^\circ$ .

## II.2.2.5. Comportement de l'aluminium à T= 50 C°

Figure III.23 : Courbes  $\text{Log}(I) = f(E)$  de L'aluminium à T= 50 C°.

## II.2.2.6. Comportement de l'aluminium à T= 80 C°

Figure III.24 : Courbes  $\text{Log}(I) = f(E)$  de L'aluminium à T= 80 C°.

a plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente. En général, la température du milieu corrosif est un facteur cinétique pour toute réaction chimique. Elle est donc l'un des facteurs pouvant influencer le comportement électrochimique d'un matériau dans un milieu corrosif. Ce facteur peut modifier la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur et l'interaction métal inhibiteur. Elle a un effet direct sur la formation et la destruction des couches protectrices, généralement lorsque la température augmente, la détérioration du métal augmente aussi. Cependant le phénomène de diffusion est accéléré à haute température [29].

En présence de l'éthylène glycol, l'étendue du palier de passivation a augmenté avec diminution du courant de corrosion et déplacement du potentiel de corrosion vers une valeur plus noble L'influence de l'éthylène glycol est manifeste. Il réduit la conductivité du milieu en augmentant légèrement sa viscosité. Les cinétiques de transfert de charges au niveau de l'interface métallique sont ralenties et par conséquent la protection de cuivre et d'aluminium est améliorée [14].

Tous les potentiels de corrosion sont déplacés vers des valeurs plus nobles. Les densités de courant de corrosion ont sensiblement baissé. Pour éviter toute réaction d'échange entre le métal et la solution.

La formulation à base de d'éthylène glycol+ inhibiteur améliore le pouvoir protecteur de l'aluminium et de cuivre dans le liquide de refroidissement A et B qui ne sont pas chargées en ions puisque ils contiennent essentiellement de l'eau déminéralisé Par contre dans la solution fortement chargée en ions agressifs telle que l'eau du robinet la protection de ces métaux est altérée [14].

### II.2.3. Les droites de Tafel

#### II.2.3.1. Courbes courant–tension donnant les droites de Tafel de cuivre a 25C°

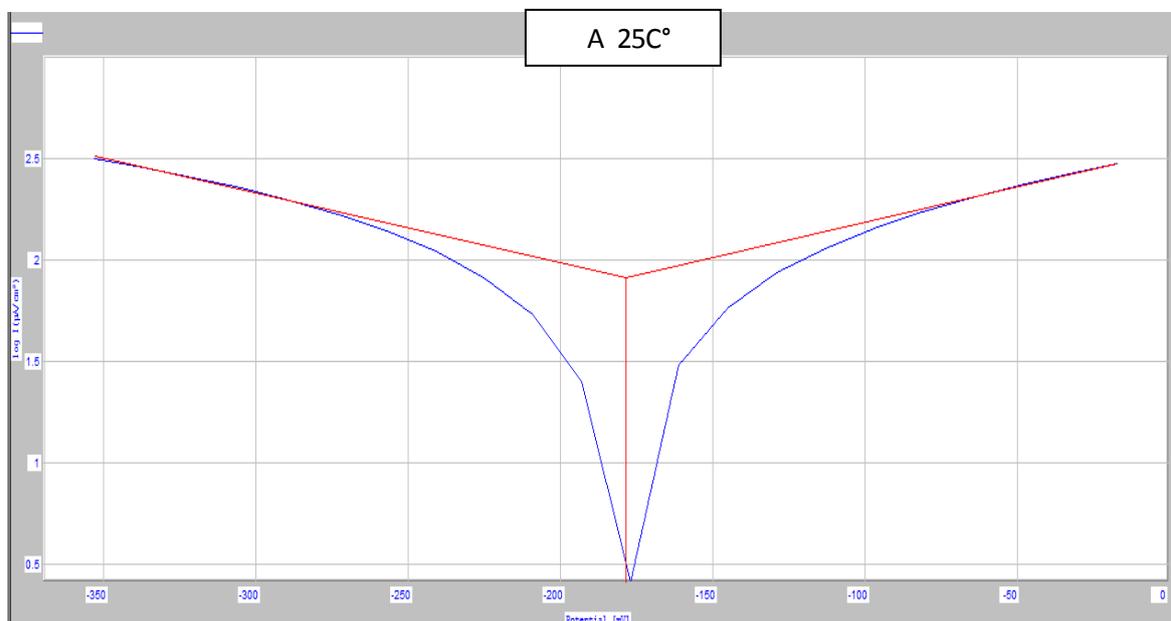


Figure III.25 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol A.

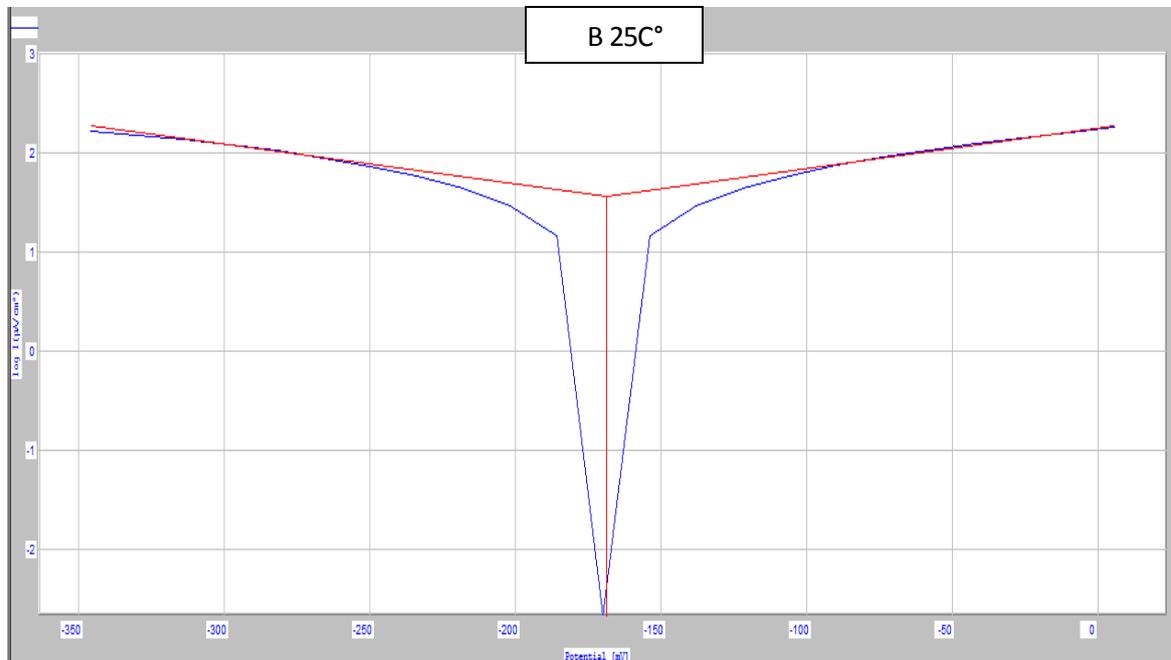


Figure III.26: potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol B.

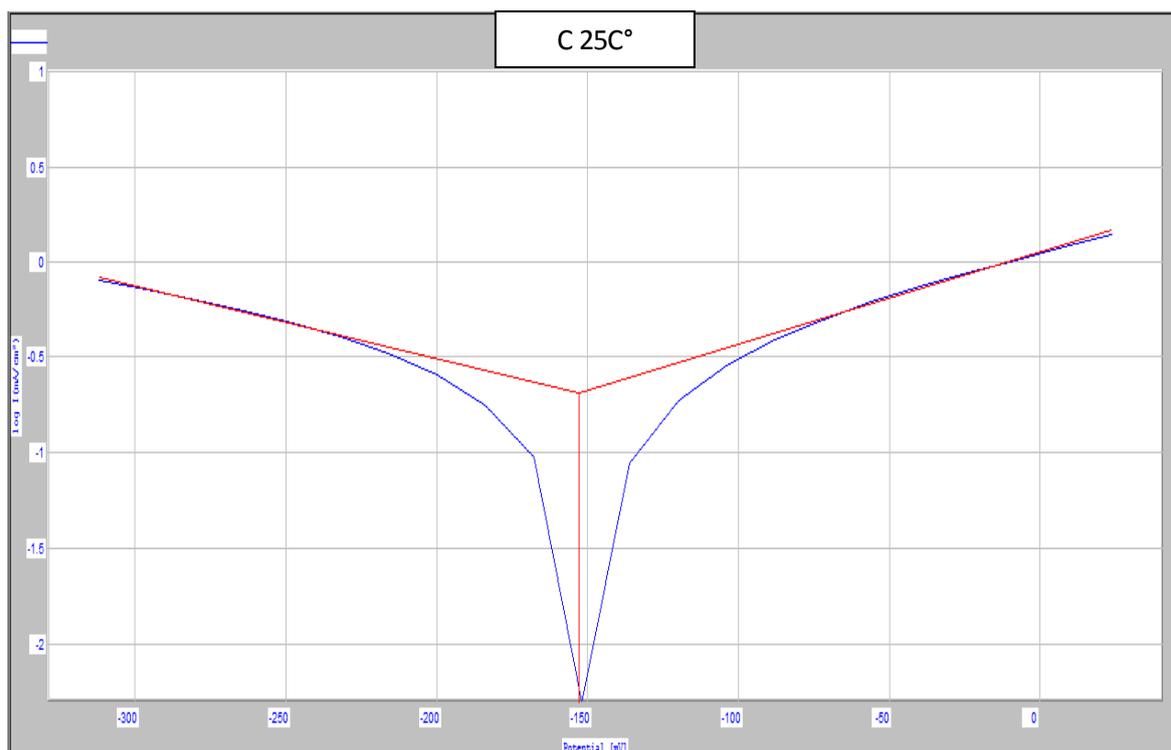


Figure III.27 : potentiel de corrosion de cuivre dans l'eau de robinet.

### II.2.3.2. Courbes courant-tension donnant les droites de Tafel de cuivre à 50°C

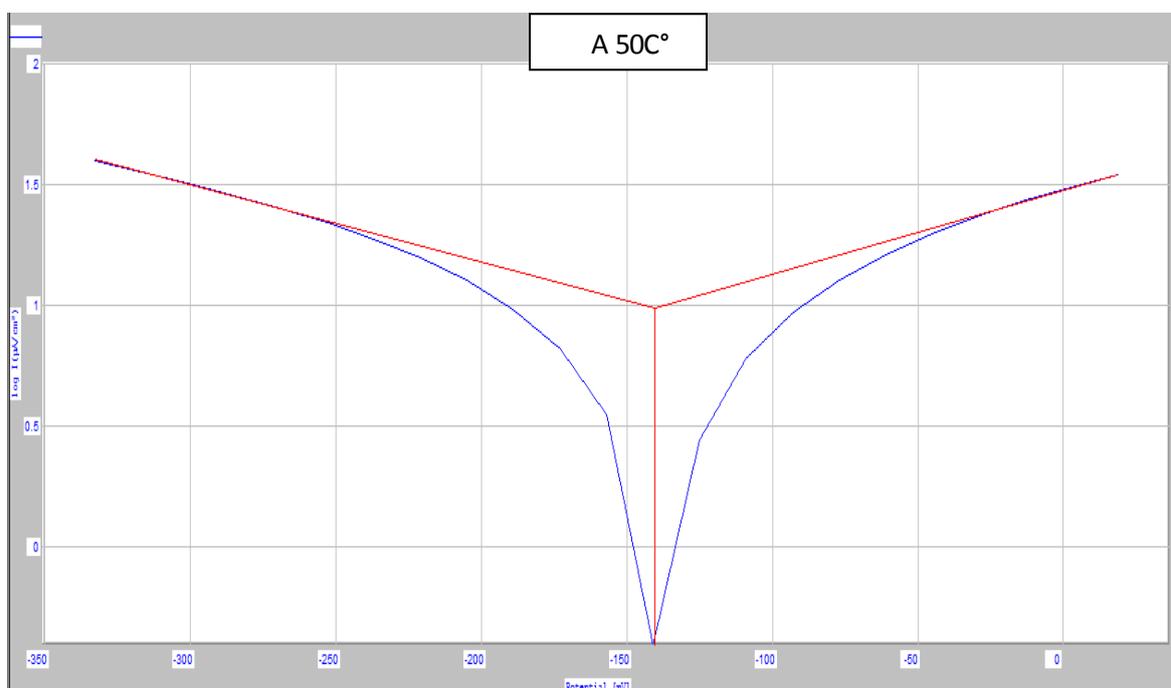


Figure III. 28 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol A.

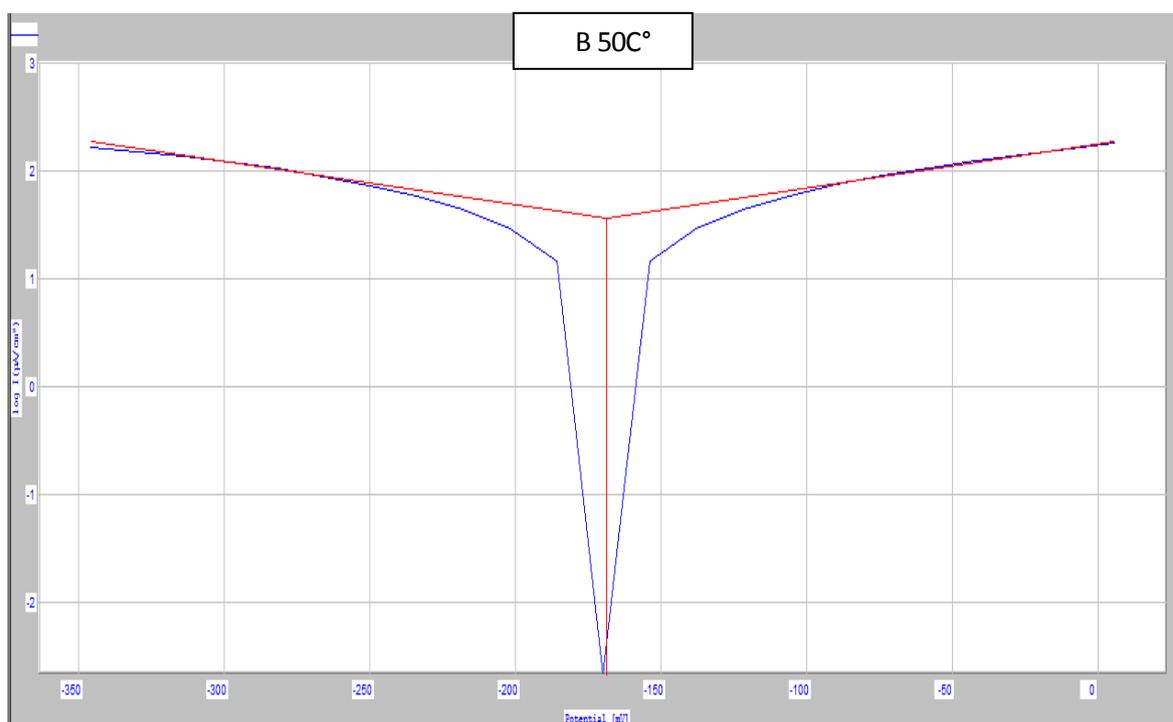


Figure III.29 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol B.

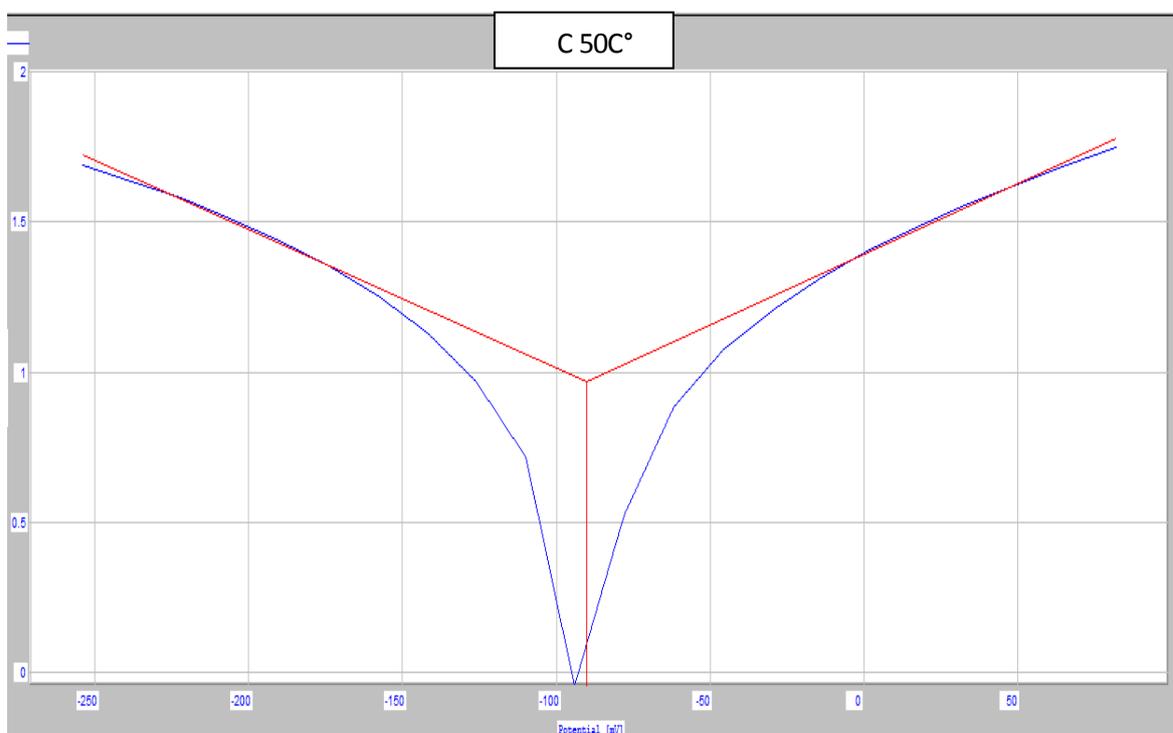


Figure III.30: potentiel de corrosion de cuivre dans l'eau de robinet.

II.2.3.3. Courbes courant-tension donnant les droites de Tafel de cuivre a 80 C°

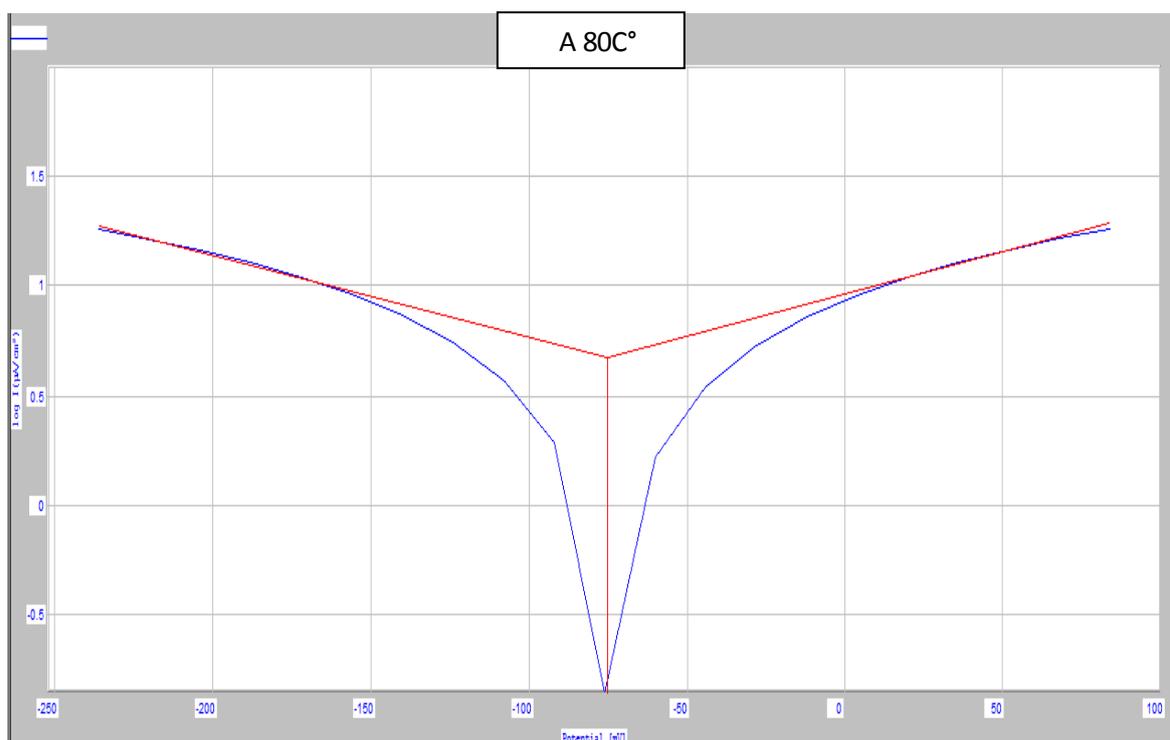


Figure III. 31 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol A.

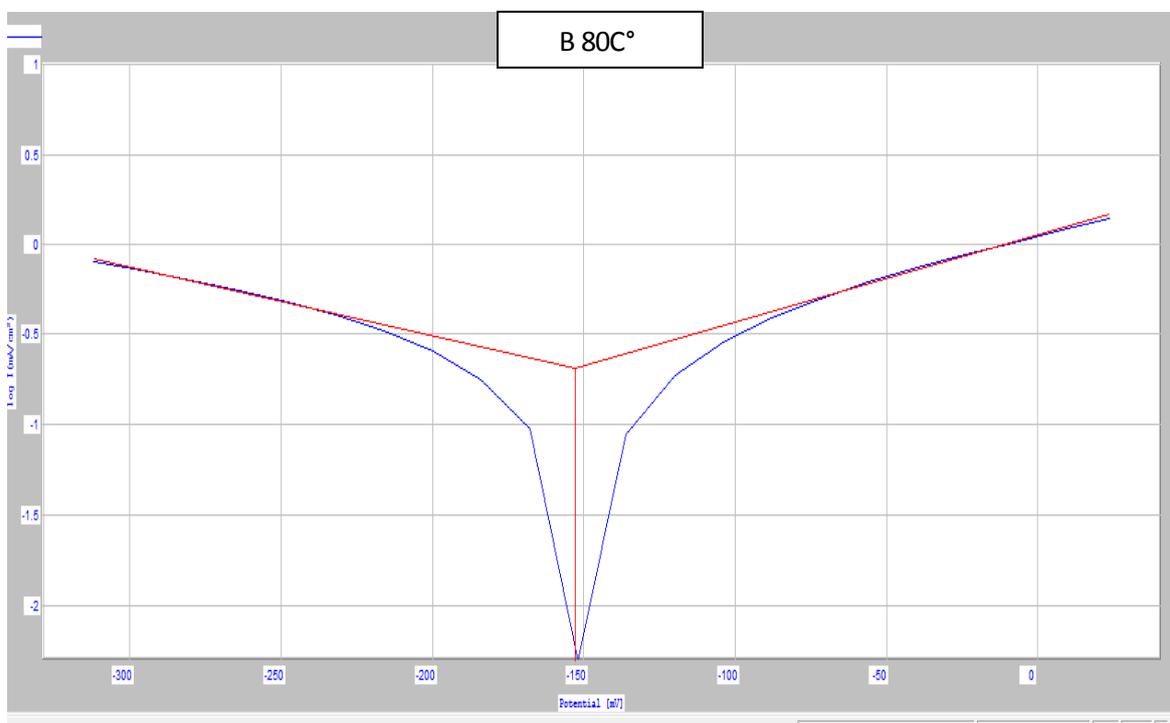


Figure III.32 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol B.

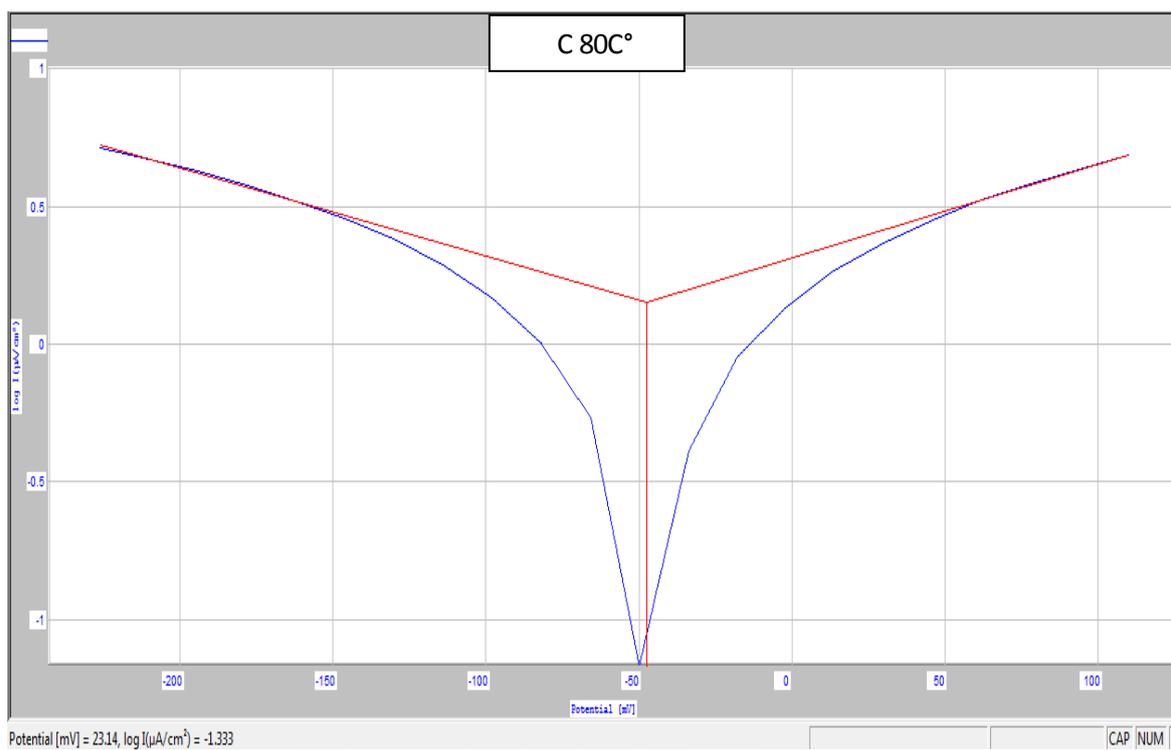


Figure III.33 : potentiel de corrosion de cuivre dans l'eau de robinet.

#### II.2.3.4. Courbes courant–tension donnant les droites de Tafel de l'aluminium à 25 C°

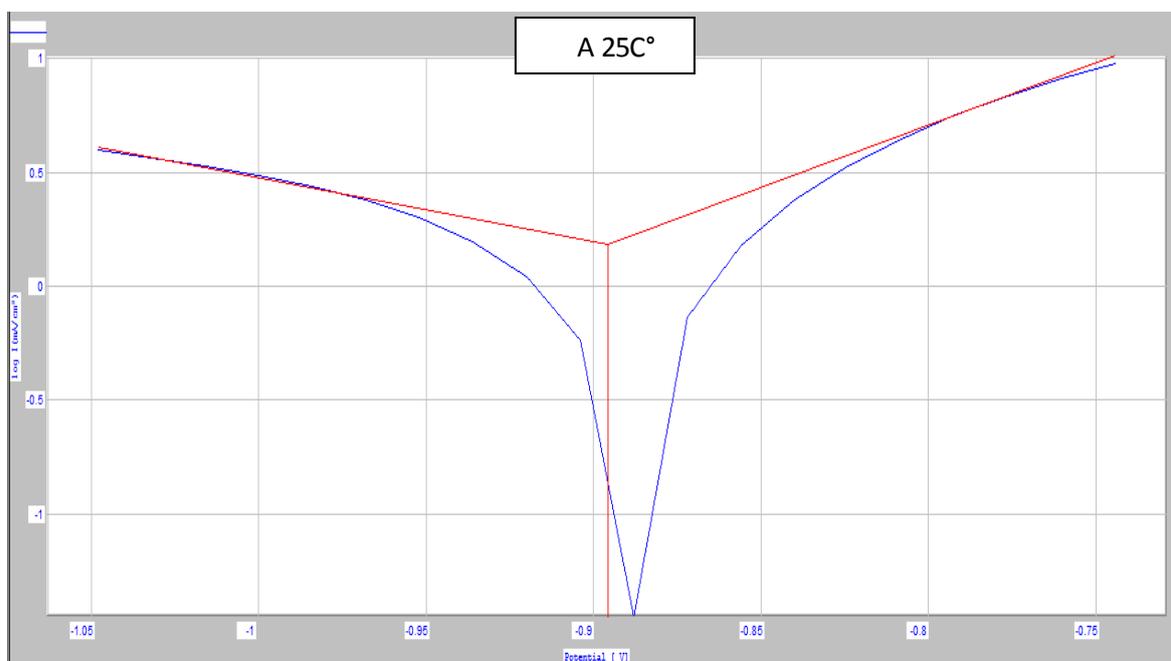


Figure III. 34 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol A.

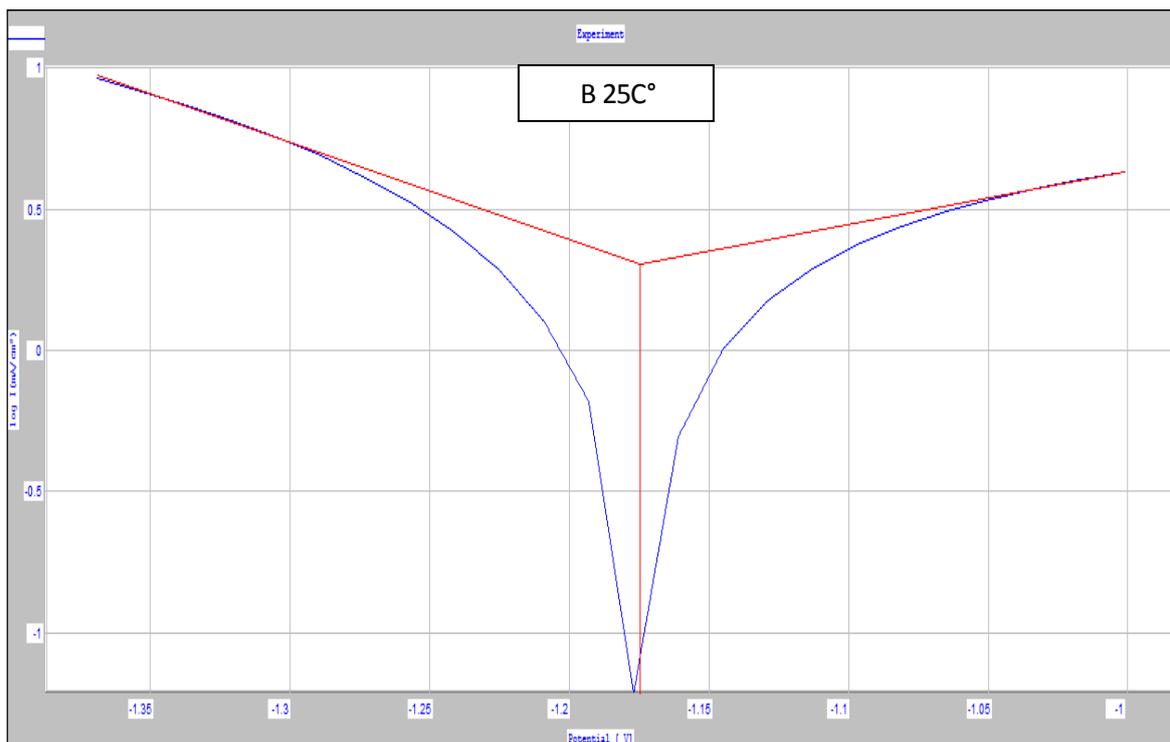


Figure III. 35 : potentiel de corrosion de cuivre dans le glaceol B.

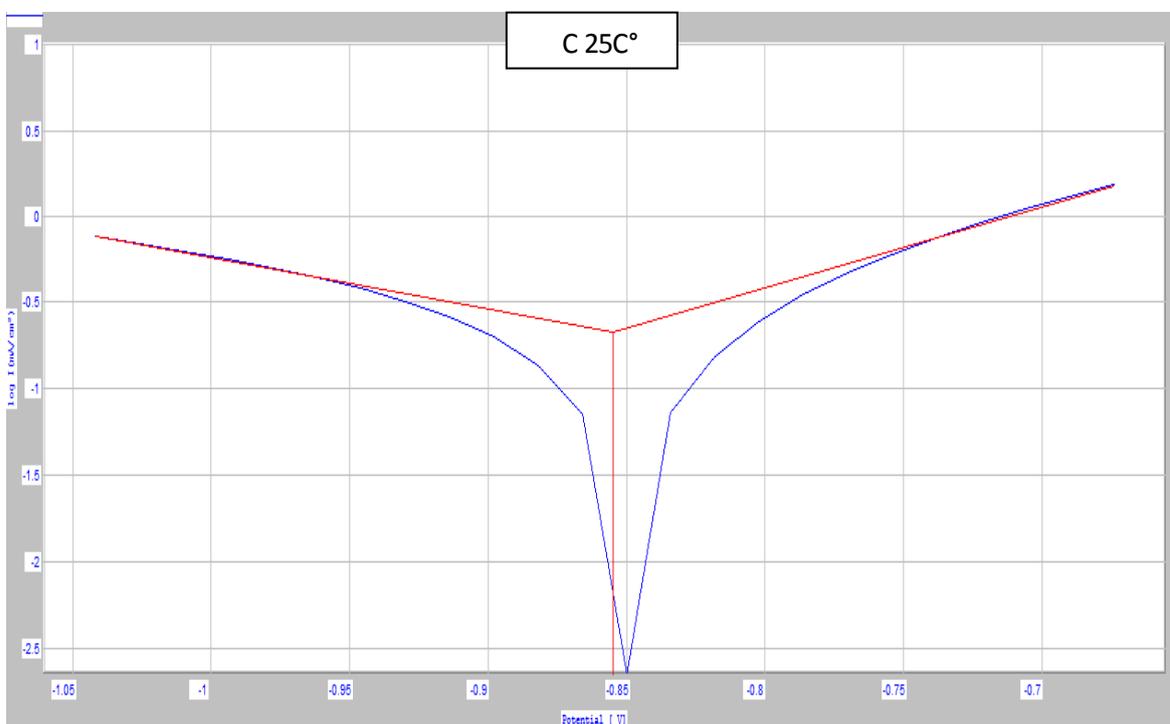


Figure III.36 : potentiel de corrosion de cuivre dans l'eau de robinet.

II.2.3.5. Courbes courant-tension donnant les droites de Tafel de l'aluminium a 50C°

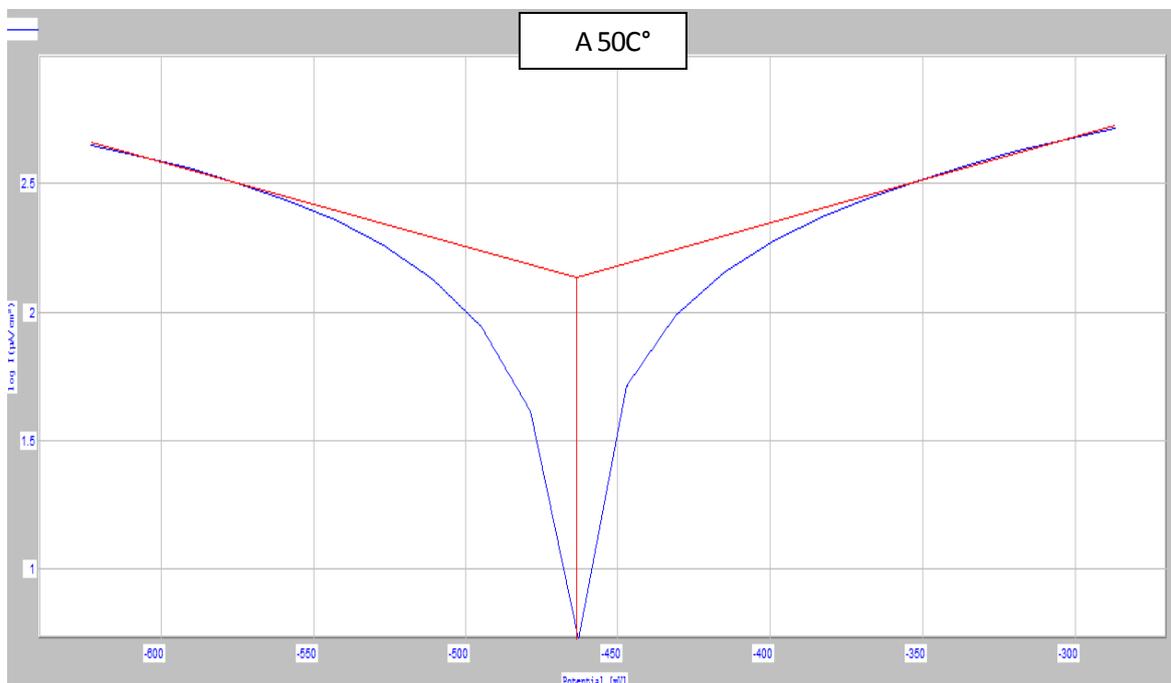


Figure III.37 : potentiel de corrosion d'aluminium dans le gliceol A.

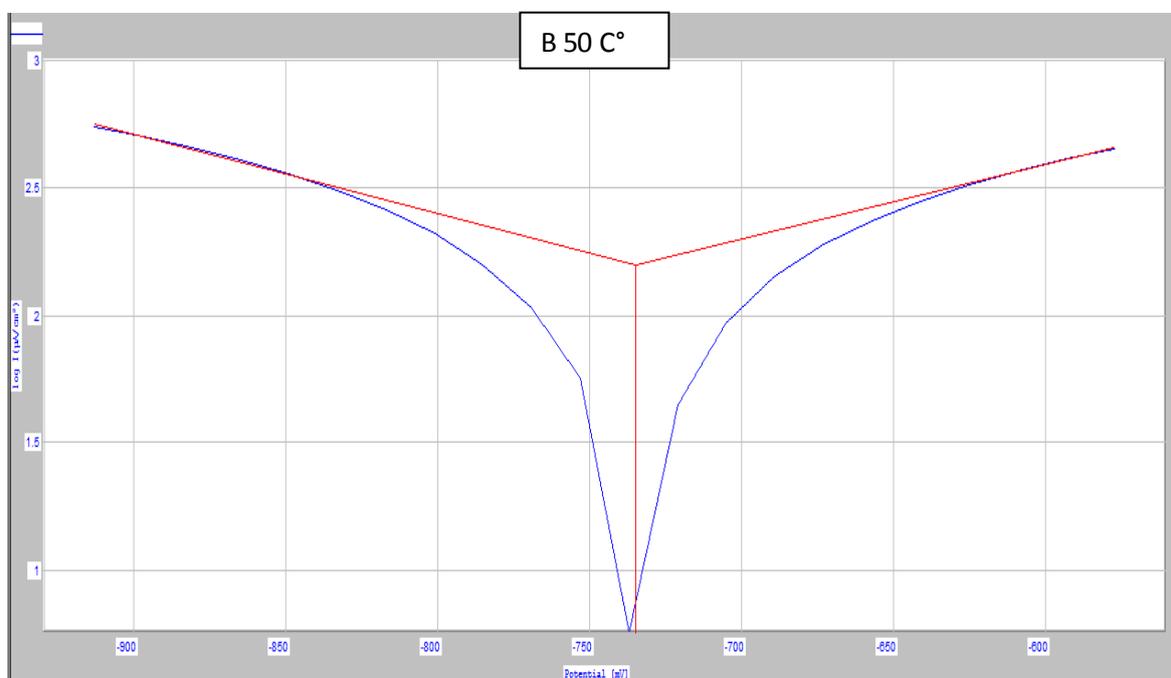


Figure III.38 : potentiel de corrosion de l'aluminium dans le gliceol B.

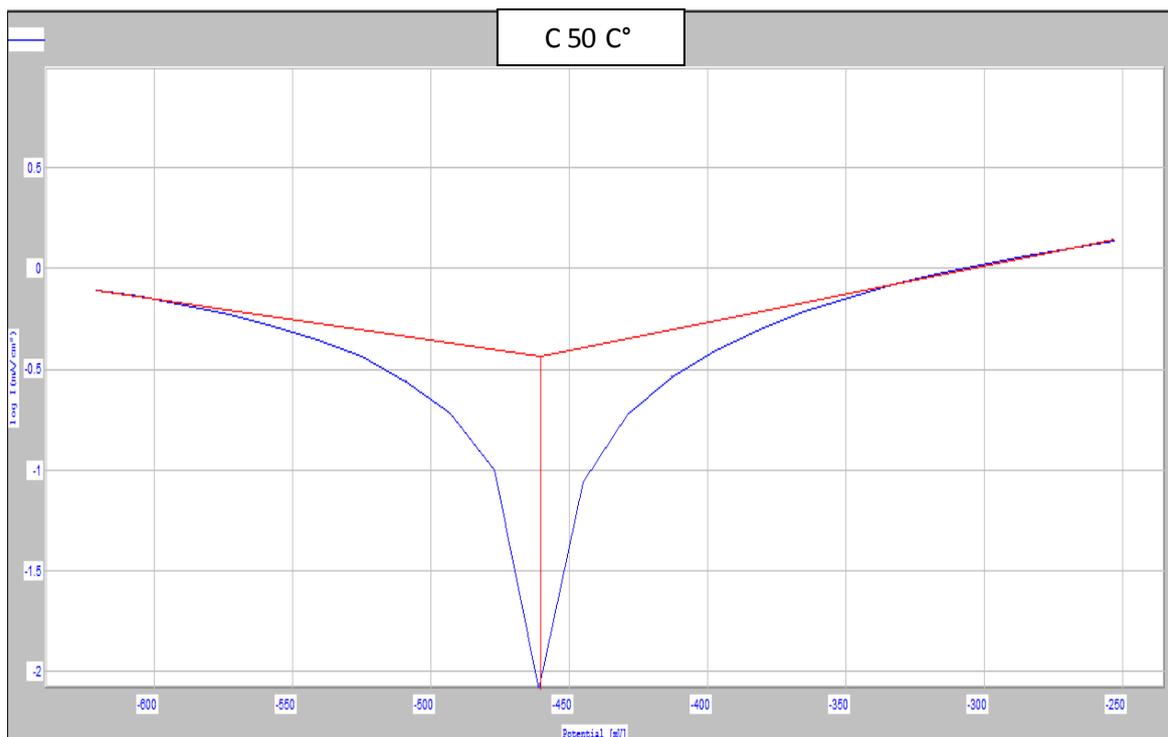


Figure III.39 : potentiel de corrosion de l'aluminium dans l'eau de robinet.

II.2.3.6. Courbes courant-tension donnant les droites de Tafel de l'aluminium a 80°C

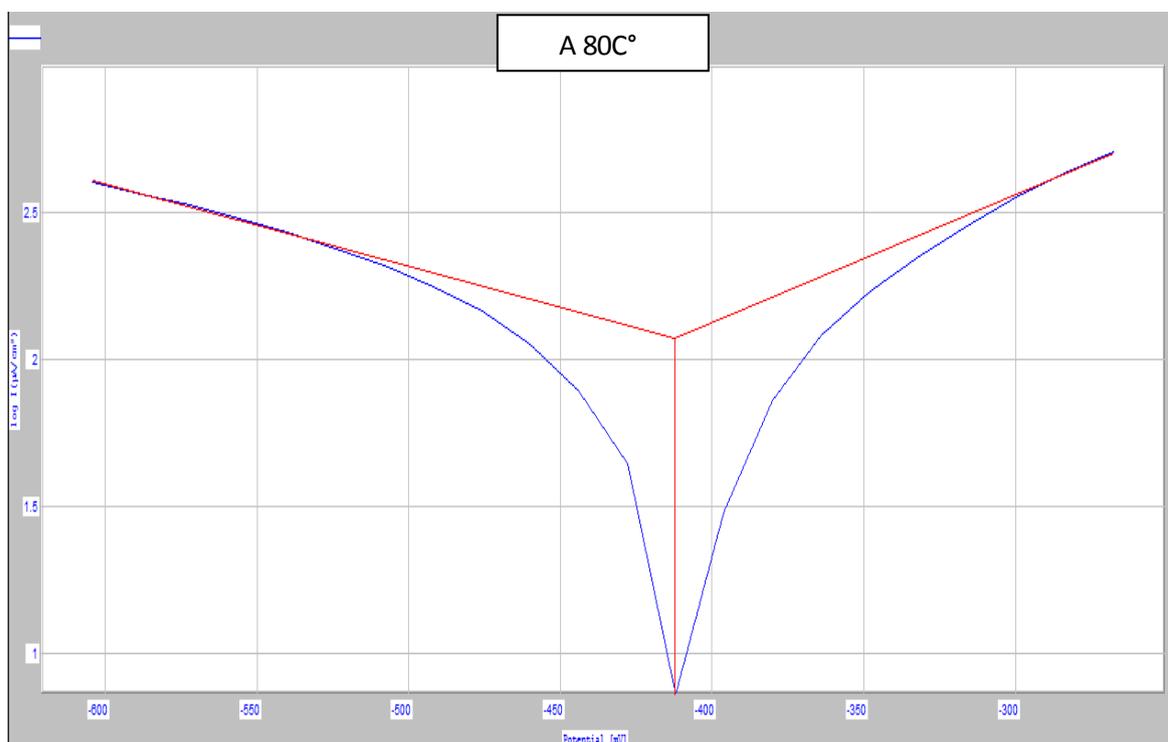


Figure III.40 : potentiel de corrosion d'aluminium dans le glycérol A.

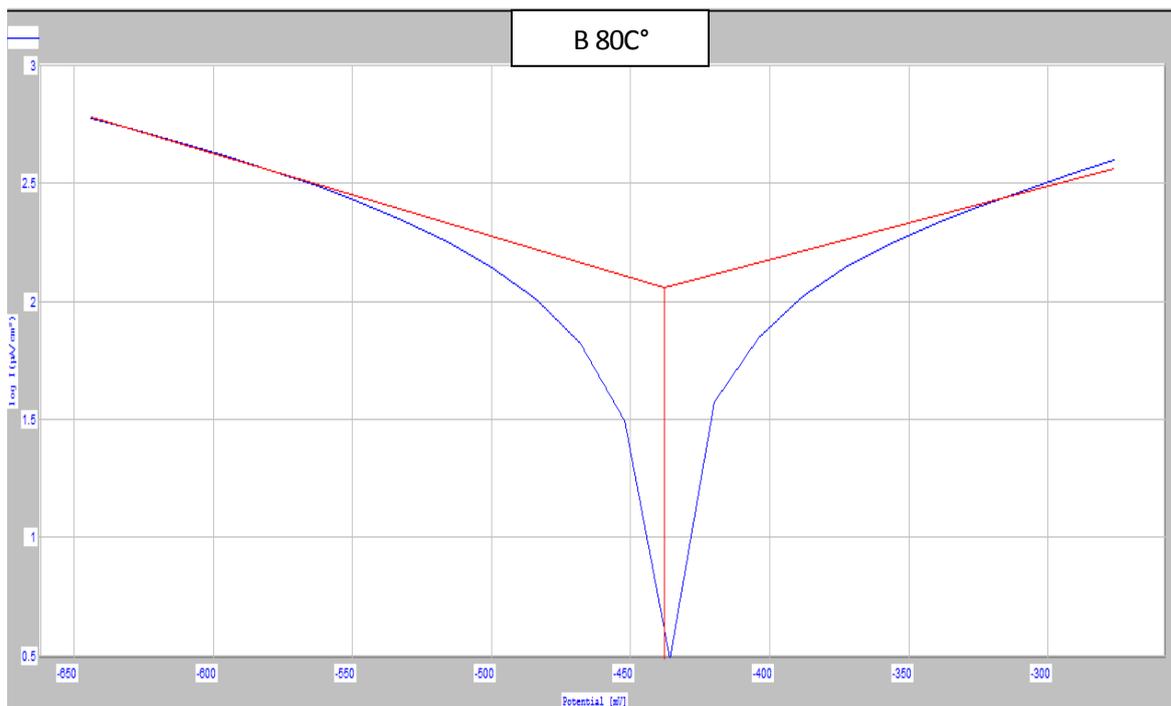


Figure III.41 : potentiel de corrosion d'aluminium dans le glaceol B.

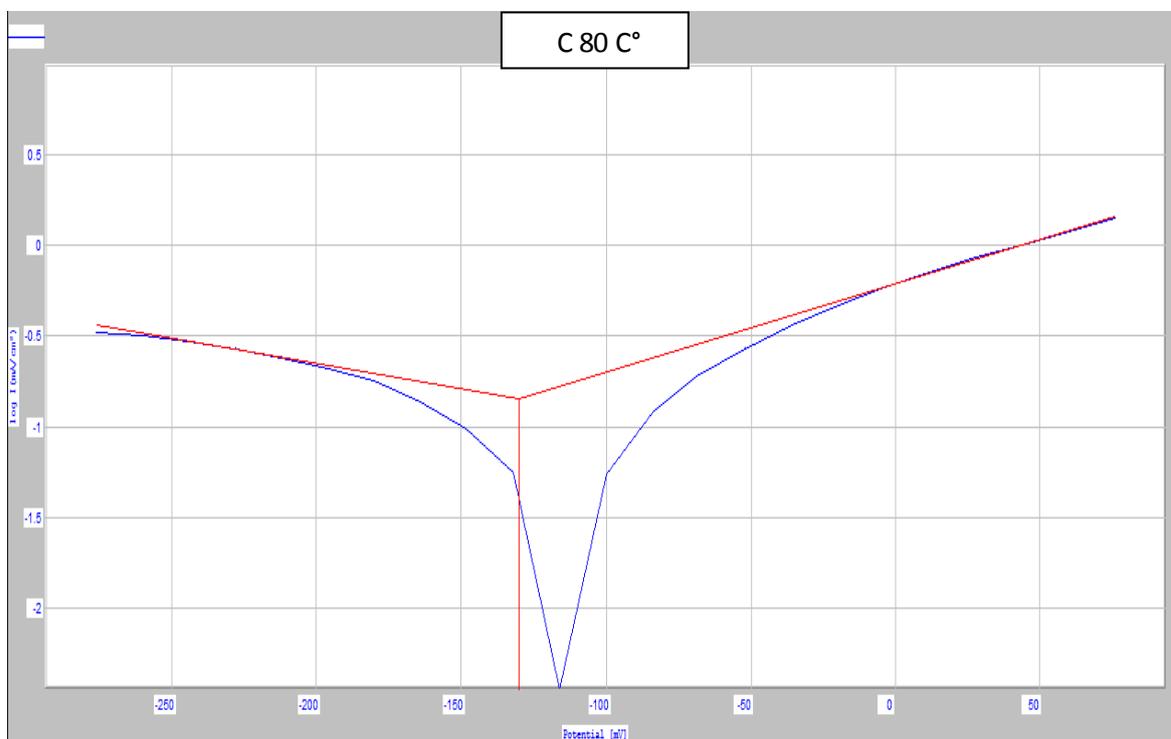


Figure III.42: potentiel de corrosion de l'aluminium dans l'eau de robinet.

II.2.4. L'effet de la température sur le potentiel de corrosion de cuivre

Les tableaux suivants présentent les valeurs des potentiels de corrosion et les densités de courant de corrosion enregistrées et les vitesses de corrosion calculées pour les essais réalisés à différentes températures :

Température(C°)	25			50			80		
électrolyte	A	B	C	A	B	C	A	B	C
$E_{CORR}(V)$	-175	-182	-169	-140	-154	-89	-75	-154	-47
$\text{Log}(I_{CORR})(mA/cm^2)$	1.9	0.24	1.6	0.98	-0.61	0.95	0.73	-0.7	0.23
$I_{CORR}(mA/cm^2)$	79.43	1.73	39.8	9.55	0.245	8.91	5.37	0.199	1.698
$V_{CORR}(mg/cm^2 \cdot min)$	1.57	0.034	0.79	0.18	0.004	0.176	0.106	0.004	0.033

Tableau III.16 : évolution de potentiel de corrosion de cuivre en fonction du température.

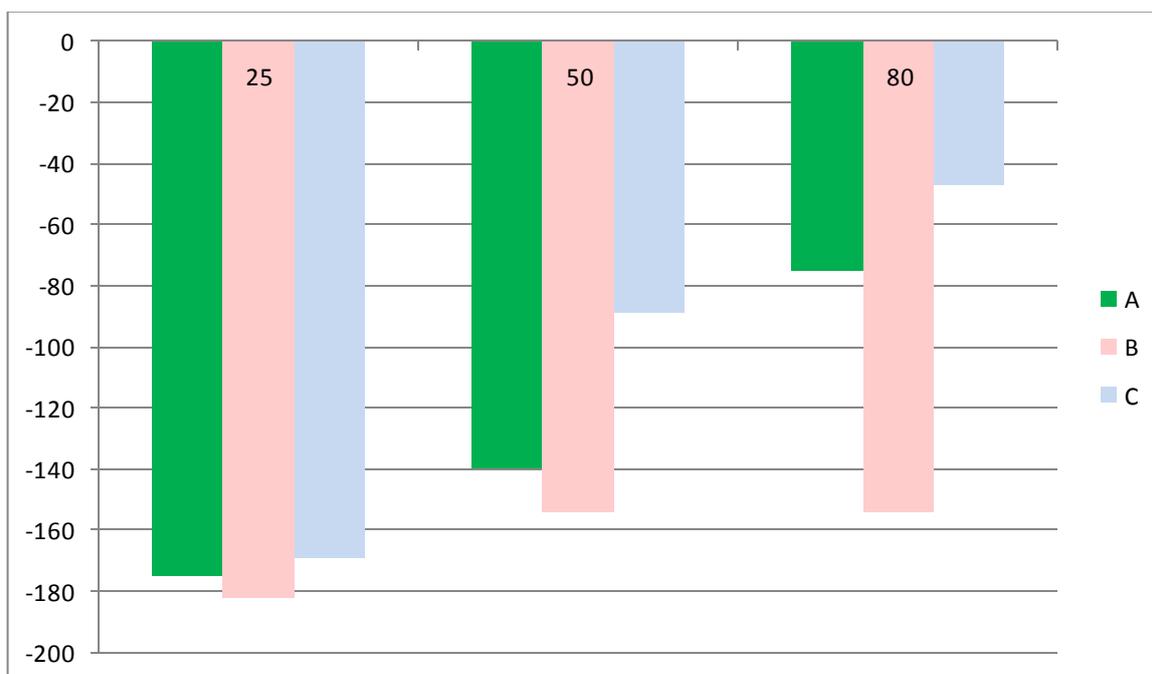


Figure III.43 : Histogramme de potentiel de corrosion de cuivre en fonction de la température.

II.2.5. L'effet de la température sur le potentiel de corrosion de l'aluminium

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Température(C°)	25			50			80		
électrolyte	A	B	C	A	B	C	A	B	C
$E_{CORR}(V)$	-892	-1175	-857	-465	-734	-462	-416	-438	-130
$\text{Log}(I_{CORR})(mA/cm^2)$	0.21	0.33	-0.7	2.2	2.22	-0.4	2.15	2.1	-0.79
$I_{CORR}(mA/cm^2)$	1.62	2.14	0.19	158.5	166	0.398	141.2	125.9	0.162
$V_{CORR}(mg/cm^2.min)$	0.009	0.021	0.001	0.89	0.93	0.0022	0.80	0.7	0.0009

Tableau III.17 : évolution de potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction du température.

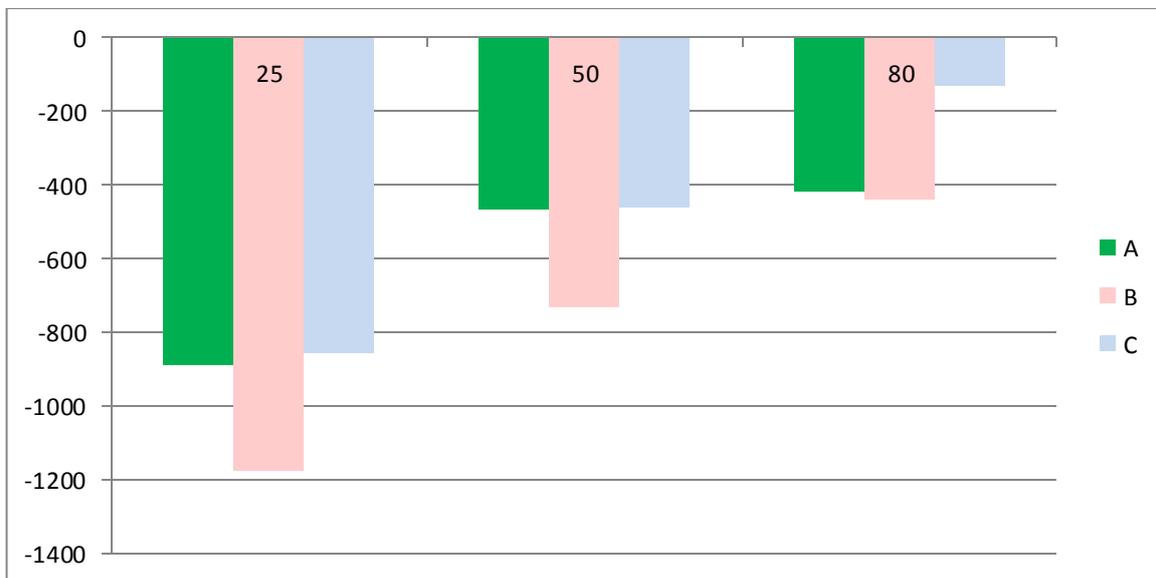
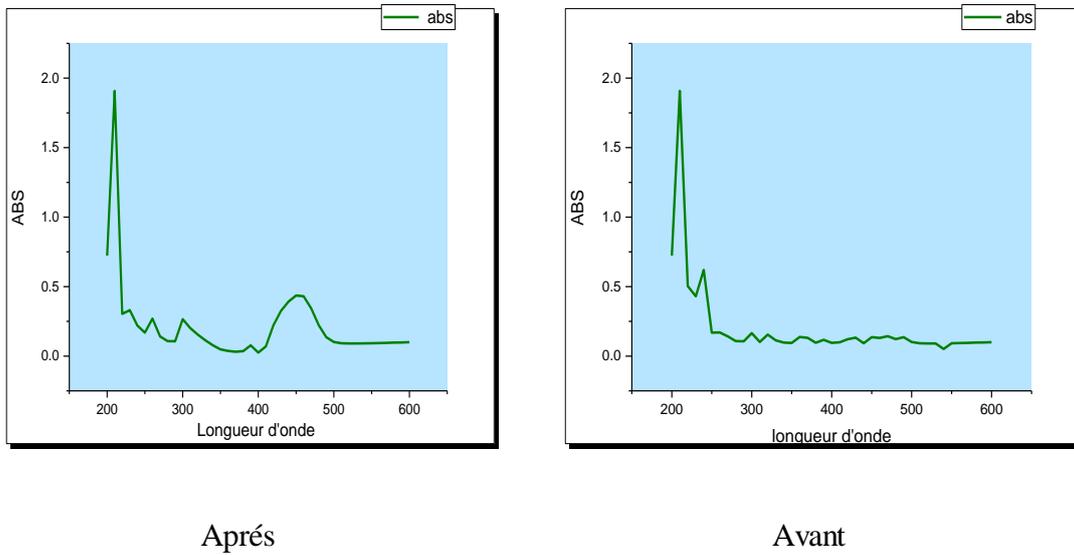


Figure III.44: Histogramme de potentiel de corrosion d'aluminium en fonction de la température.

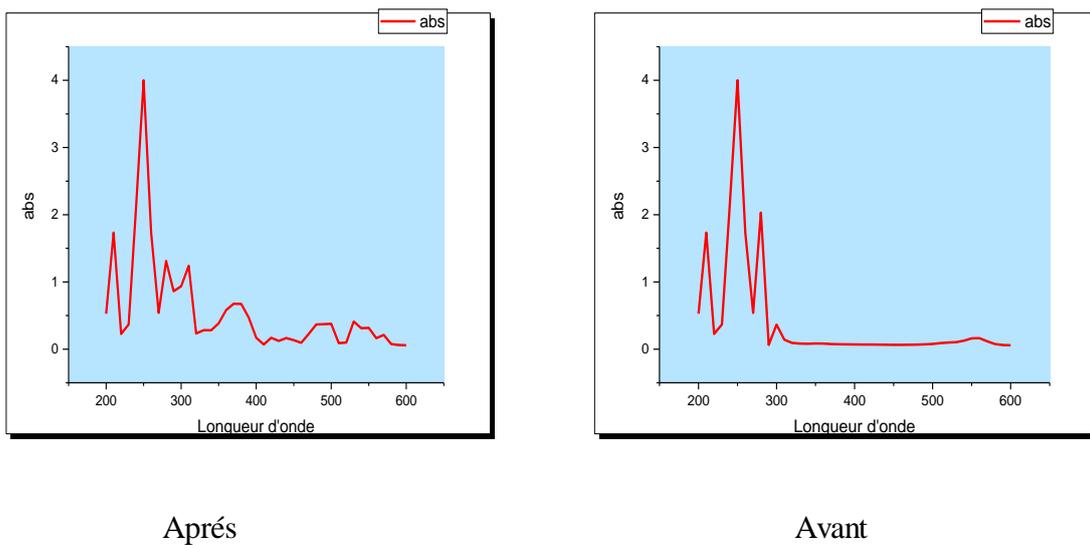
Les densités de courant ont été déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion et Comme indiqué dans les graphes précédents, une augmentation de la température conduit à une augmentation de la densité de courant de corrosion, donc à une augmentation du taux de corrosion [13]. Quand la température augmente à 80°C, le potentiel de corrosion devient plus positif sauf dans le glaceol B à la présence d'inhibiteur.

**III- Investigation et analyse par spectroscopie Ultra-violette-visible (UV-Vis)**

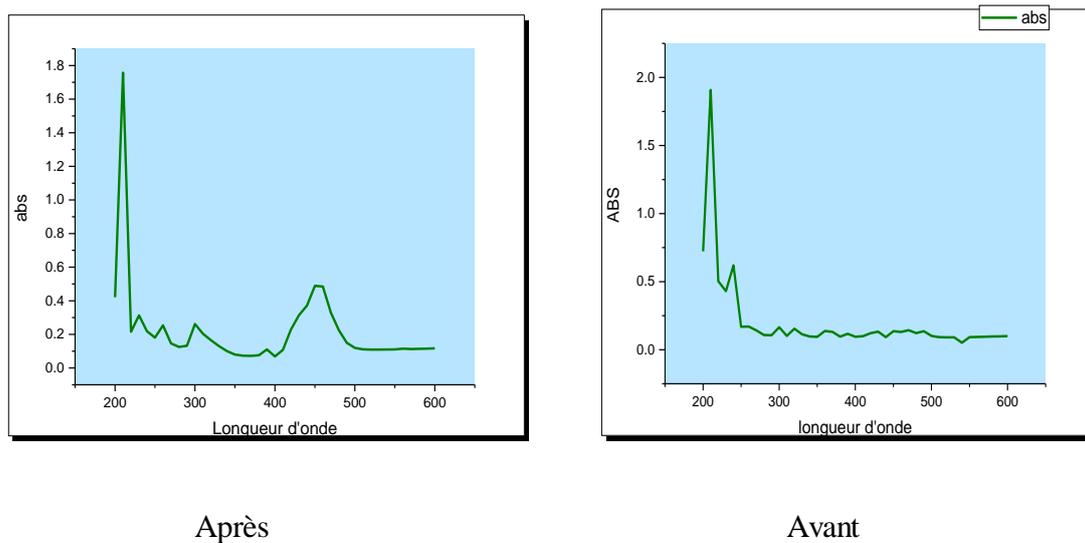
Afin de confirmer la possibilité de formation de complexe inhibiteur de cations de cuivre et aluminium dans les solutions étudiées A ,B et C , après cinq jours d’immersion de deux électrodes cuivre et aluminium à la température ambiante. Les spectres d’absorption sont enregistrés dans le domaine 200-600 nm à l’aide d’un UV-Vi 1601 de marque Shimadzu Corporation de Kyoto-Japan on utilisant des cuves en quartz de trajet optique L=1cm. au niveau de laboratoire pédagogique. On obtient les courbes suivants :



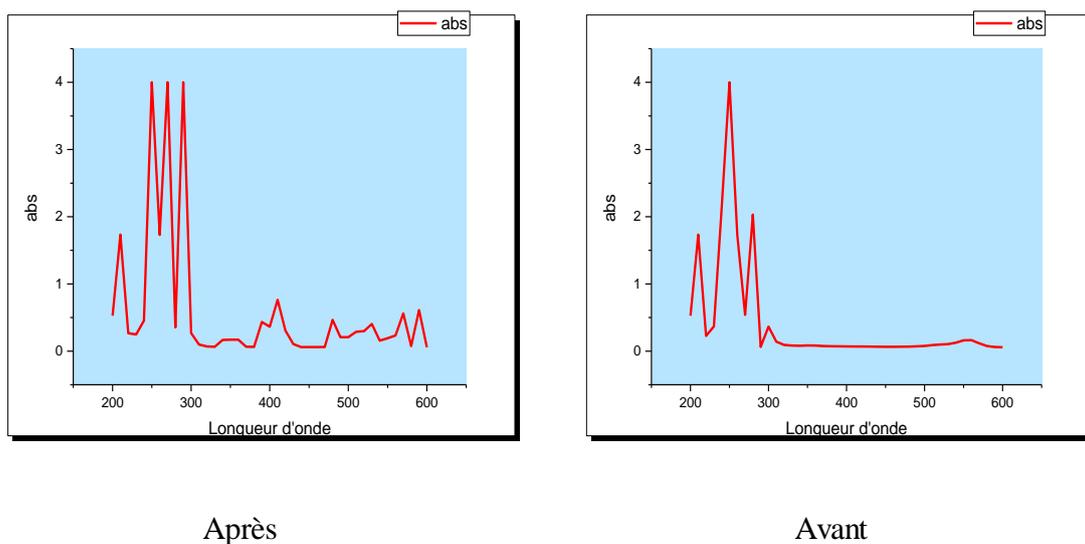
**Figure III.45 :** spectre UV-visible de glaceol A avant et après la dégradation de cuivre.



**Figure III.46 :** spectre UV-visible de glaceol B avant et après la dégradation de cuivre.

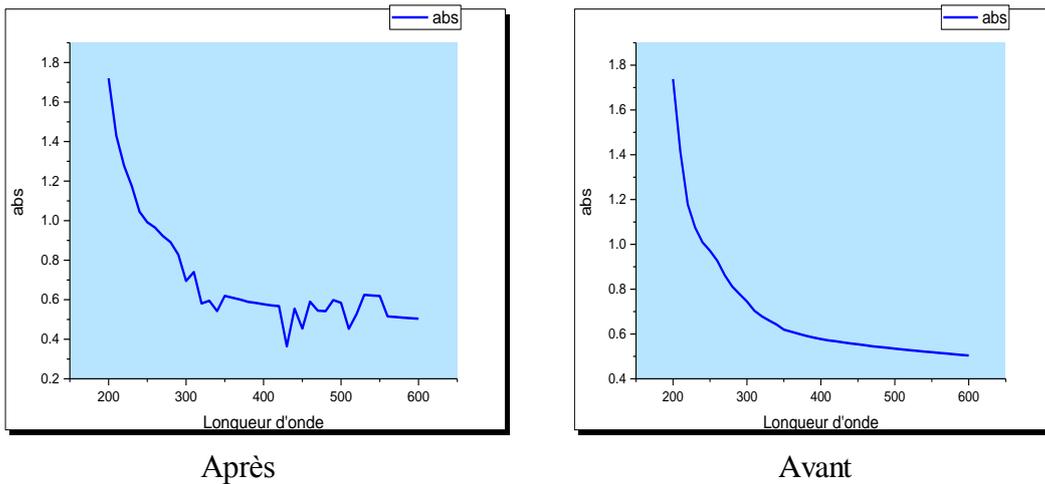


**Figure III.47** : spectre UV-visible de glucose A avant et après la dégradation d'Al.

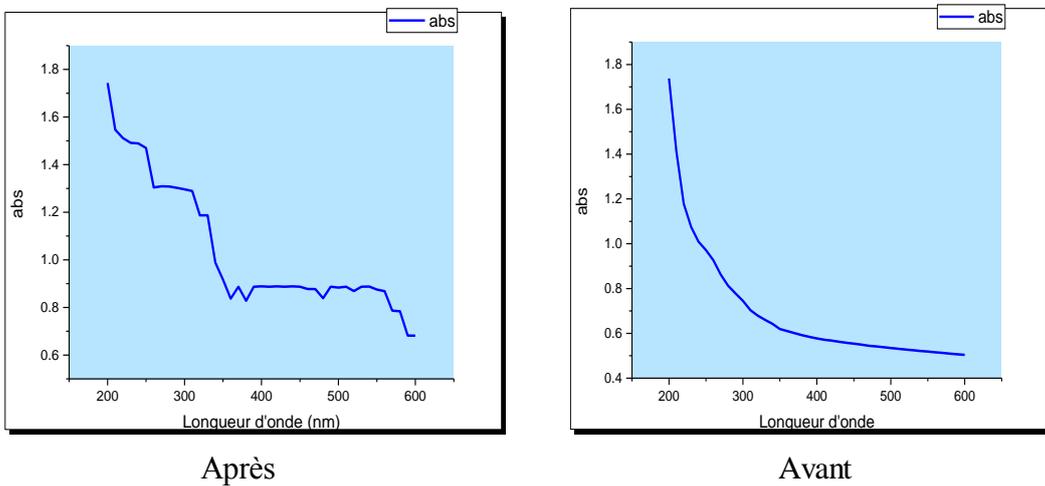


**Figure III.48** : spectre UV-visible de glucose B avant et après la dégradation de Al.

Et comme une solution de référence nous avons enregistré des spectres UV-visible de la dégradation des ions de cuivre et aluminium de deux électrodes immergées dans l'eau potable (la solution C) pour cinq jours et à la température ambiante. Les spectres enregistrés sont regroupés dans les figures suivantes :



**Figure III.49** : spectre UV-visible de L'eau potable avant et après la dégradation d'Al.



**Figure III.50** : spectre UV-visible de L'eau potable avant et après la dégradation de Cu.

Ces spectres regroupés dans les figures précédents révèlent le transfert de charges qui est complètement apparu et les maxima d'absorption de bandes provenant des excitations électroniques de composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption. Des nouvelles bandes d'absorption apparaissent qui sont en général très larges et faible pour les deux glaceols A et B en raison de la présence de nombreux niveaux vibrationnels et rotationnels tant aux niveaux fondamentaux qu'à l'état excité des liaisons entre les cations de cuivre et aluminium M-X liées aux différents atomes des molécules situées entre l'intervalle de 350 à 500nm. Tandis que des bandes sont déjà présentes pour les deux glaceols A et B avant et après l'immersion qui caractérisent les liaisons entre les autres atomes. Par contre dans l'eau on n'observe aucune bande avant l'immersion des deux électrodes pour la même période et les mêmes conditions de travail. Tandis que dans l'intervalle de 300 à 600nm de très faibles bandes apparaissent.



---

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] Gallagher R, Ingram P (eds) (2001) *New coordination science, chemistry for higher tier ingram*, 3rd edn. Oxford University Press, New York, p 56.
- [2] Kittel C (1996) *Introduction to solid state physics*, 7th edn. Wiley, India.
- [3] Guy Murry, *Métaux • Alliages • Propriétés*, 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 2004, 2010
- [4] Pillai SO (2007) *Solid state physics*, New age international (p) limited, New Delhi, Reprint, p 288.
- [5] Sambamurthy K (2007) *Pharmaceutical engineering*, new age international, p 427
- [6] Dorward RC, Pritchett T (1988) *Mater Des* 9(2):63–69.
- [7] Schwingel D, Seeliger HW, Vecchionacci C, Alwes D, Dittrich J (2007) *Acta Astronaut* 61:326–330.
- [8] Lonyuk B, Apachitei I, Duszczuk J (2007) *Surf Coat Technol* 201:8688–8694
- [9] Paik J, Veen SVD, Duran A, Collette M (2005) *Thin-Walled Str* 43:1550
- [10] Gene Mathers, *The welding of aluminium and its alloys*, England, 2002.
- [12] Elena Luminița DIN – ȘTIRBU, *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, France.2005.
- [13] Florina Constantin. *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*. Autre. INSA de Lyon, 2011.
- [14] Harouaka Saad , *Influence de la température et de l'agitation du liquide de refroidissement sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile*, Université 20 Août 1955, SKIKDA .2013.
- [15] Aurélien Buteri. *Etude de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium brasés pour échangeurs thermiques automobiles*. Matériaux. INSA de Lyon, 2012. Français.
- [16] S. AUDISIO Ed. *Le livre multimédia de la corrosion* [CDROM]. Lyon: LPCI, INSA de Lyon, 1999.
-

- [17] Fontana M.G; *Corrosion Engineering*. 18 (1986) 143.
- [18] Landolt ,D Edition Alden Press ,(1993) 495.
- [19] G. Daufin, J. Talbot. *Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière*. première partie. *Généralités sur la corrosion des métaux et alliages*. Le Lait, INRA Editions, 1971.
- [20] Pardo Q.A, Merino M.C, Coy A.E, Viejo F, Arrabal R, Feliú S; *J.Electrochim. Acta.*,53(2008)7890.
- [21] Andrade C, Garcés P, Martínez I; *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2959.
- [22] Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [23] TrabANELLI G, Carassiti V, *Corrosion Science and Technology.*, (1970) 147.
- [24] Bradford S, *Corrosion and Protection*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992) 354.
- [25] Dieter Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux, école polytechnique fédérale de lausanne*, 1997.
- .
- [26] Sylvain Audisio ‘Gérard Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment*, le génie civil et les ouvrages,2010.
- [27] Christine LEFROU, Pierre Fabry, Jean-Claude Poignet, *L'Electrochimie, Fondamentaux aux Exercices Corrigés*, EDP Science, France, (2009).
- [28] Kerdoud Djahida , *Preparation par electrochimie et cvd ultrasonore de couches de tio2 en vue de la depollution de l'eau etude cristallographique et electrochimique*. Mentouri-Constantine ,2005.
- [29] Nada Abdulwali, *Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composes thiazoles et benzimidazoles*, these de doctorat, Universite mohammed V ,2016.
- [30]W. B. Rossiter, F. J. Hamilton, *Physical methods of chemistry* , Electrochemical.
- [31] H. Mazille, G. Beranger, *Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes*. Paris: Lavoisier, 2002, 405 p. ISBN 2-7462-0466-5.
- [32] L. Oniciu, E. Constantinescu, *Electrochimie și corozieune*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982, pp. 52-95.
-

- [33] E.Vermesan, I. Muresan, Coroziune și protecŃie anticorozivă, U.T. Cluj, 1995, pp. 53-66.
- [34] I.G. Murgulescu, O.M. Radovici, Introducere în chimie fizică, 1986, vol. IV, Electrochimie, Editura Academiei Române, București, pp. 67-92.
- [35] Fl. Bandrabur, Coroziune și tehnologii electrochimice, Rotaprint U.T. Iași, 1998, pp. 110-124.
- [36] J.G.N. Thomas, the Mechanism of Corrosion, In:Shreir, L. L., Jarman, R. A., and Burstein, G. T. (eds.), Corrosion Control, Oxford, UK: Butterworths Heinemann, 1994, pp. 40–65.
- [37] : Yahiaoui N., Mémoire de magister« Etude de l'adsorption des composés phénolyquess des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [38] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée del'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [39] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [40] Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine,2011.
- [41] Rahmani Abdenour et Mazrag Lamri, Etude du comportement électrochimique de L'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytique. Universite Mohamed Boudiaf - M'SILA.2018.
-