

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :.....



DOMAINE : Science de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Par:

TRIKI Hemama

Intitulé

**Effet d'inhibiteurs organiques sur la corrosion
d'aluminium au fer en milieu salin.**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr F. NESSARK

Université de M'sila

Président

Dr C. MOKRANI

Université de M'sila

Rapporteur

Dr S. YOUSFI

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2022 /2023

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu pour son succès et pour m'avoir donné la santé et la force de faire ce travail.

*Je voudrais dans un premier temps remercier sincèrement, mon directeur de mémoire **Dr. MOKRANI. C**, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'aide, les conseils et les informations qu'il m'a apportés.*

*Je remercie **Dr. NESSERAK. F**, pour l'honneur accepté d'être président du jury de ce mémoire.*

*Je remercie **Dr YOUSFI S**, pour l'honneur accepté d'être d'examiner de ce travail.*

Finalement, je remercie tous les enseignants et le personnel de l'université de M'sila.

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyés et encouragés à effectuer ce projet de recherche, je dédie ce modeste travail avec un énorme bonheur et une extrême joie.

- A la femme qui m'a toujours poussé, qui n'a jamais cessé de prier à mon égard et qui m'encourage toujours pour faire le meilleur de moi : à ma chère mère que Dieu la garde.*
- A l'homme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui est le précieux cadeau du Dieu : à mon cher père **Hamid** que Dieu le protège.*
- A moi-même pour toutes les années que j'ai souffertes, pour toute l'énergie que je l'ai perdue pour voir ce fruit.*
- A tous les membres de ma famille et plus précisément mes frères : **Akram** et **Mohamed** et ma sœur **Salsabil** que Dieu les donne la santé, le bonheur et la réussite.*
- A mes camarades et mes amis de la vie : **Souad, Saadia, Asma et Basma.***
- A tous ceux ou celles qui sont chers à moi.*

En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.

Introduction	1
Chapitre I. Revue bibliographique	3
I.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	3
I.1.1. Propriétés de l'aluminium et ses alliages	3
I.1.1.1. Propriétés physico-chimiques	3
I.1.1.2. Propriétés mécaniques	5
I.1.1.3. Propriétés électrochimiques	5
I.1.2. Classifications des alliages d'aluminium	7
I.2. La corrosion des métaux	8
I.2.1. Les différents types de corrosion.....	8
I.2.1.1. La corrosion uniforme.....	8
I.2.1.2. La corrosion localisée	9
I.3. Protection contre la corrosion	10
I.3.1. Définition inhibiteur	10
I.3.2. Classification des inhibiteurs.....	10
I.3.2.1. Classification relative au domaine d'application	10
I.3.2.2. Selon leur nature chimique d'inhibiteur	10
I.3.2.3. Selon la nature électrochimique du processus	11
I.4. Synthèse bibliographique et objectifs de l'étude	12
Chapitre II. Partie expérimentale	15
II.1. Produits utilisés.....	15
II.2. Préparation de surface.....	15
II.3. Appareillage électrochimique et électrodes	15
II.3.1. Montage et cellule électrochimique	15
II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations	16
II.4.1. Potentiel de circuit ouvert	16
II.4.2. Approximation exponentielle (relation de Tafel).....	16
II.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	17
Chapitre III. Résultats et discussions	24
III.1. Effet de benzimidazole (BMI) sur la corrosion d'aluminium au fer	24
III.1.1. Variation du potentiel à l'abandon.....	24
III.1.2. Etude par voltampérométrie linéaire	25
III.1.3. Les courbes de polarisation de Tafel	26
III.1.4. Impédance électrochimique	27
III.2. Effet de 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) sur la corrosion d'aluminium au fer	30
III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon (E_{ab}).....	31
III.2.2. Voltampérométrie linéaire (VL)	31

III.2.3. Courbe de polarisation de Tafel.....	32
III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	34
Conclusions générales	37
Références Bibliographiques	39

Introduction

Introduction

Les alliages d'aluminium sont très couramment employés à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leurs légèretés. A titre d'exemple, un avion Airbus A380 est composé de 61% d'alliages d'aluminium. Cependant, l'aluminium et ses alliages sont sensibles aux phénomènes de corrosion dans les environnements dans lesquels ils évoluent. Généralement, la corrosion localisée ou généralisée a un effet néfaste sur ses matériaux. Afin de limiter la dégradation de l'aluminium ou ses alliages en service, des traitements de surface sont généralement appliqués. Les inhibiteurs organiques ou inorganiques sont généralement utilisés afin de diminuer ou d'arrêter la dégradation des matériaux aux milieux corrosifs.

La majorité des travaux publiés sont focalisés sur le contrôle de la vitesse de corrosion d'aluminium pur ou ses alliages ou l'effet des inhibiteurs sur la dégradation de ces matériaux. Puisque la présence des traces de Fe dans les alliages d'aluminium a un effet néfaste la tenue à la corrosion de ces matériaux, nous avons choisi de contrôler l'effet inhibiteur de substance organique sur la corrosion de ce type d'alliage en milieu salin. Comme milieu corrosif nous avons choisi de travailler en milieu neutre de chlorure de sodium NaCl (0.1M) en présence et absence de deux inhibiteurs organiques avec différence concentration à la température ambiante. Ses deux substances diffèrent par leurs structures chimiques mais ayant des poids moléculaires voisines. Cette étude a été effectuée par différentes méthodes électrochimiques.

Ainsi, ce mémoire s'articule l'autour de trois chapitres:

Dans le premier chapitre nous avons présenté des généralités sur les alliages d'aluminium, des définitions sur la corrosion et la protection des métaux contre la corrosion.

Le chapitre II est consacré à la description des méthodes et des conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail pour l'étude du comportement à la corrosion mais également pour lutter contre la corrosion de l'échantillon d'aluminium Al-Fe.

Le chapitre III, est consacré à la présentation des résultats d'étude d'effet de MBT et MBI comme inhibiteur de la corrosion. Ces études sont réalisées à l'aide des techniques électrochimiques (évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique).

En fin, nous avons présenté une conclusion pour résumer l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I
Revue bibliographique

Chapitre I. Revue bibliographique

I.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

L'élément aluminium (Al), de numéro atomique 13 et de poids atomique 27, a été découvert en 1825. Il est le troisième élément le plus abondant après le silicium et l'oxygène [1]. C'est l'élément métallique le plus présent à la surface de la terre [1]. Il représente 8 % de la masse totale de la croûte terrestre.

La production industrielle d'aluminium métallique n'a commencé qu'au début du 20^{ème} siècle. Dès 1960, l'aluminium devient le premier des métaux non ferreux et le métal le plus utilisé après le fer et les aciers. Sa production mondiale voisine les 20 millions de tonnes par an, ce qui place cette industrie en seconde position, juste après le chlore et la soude [2].

L'aluminium est peu utilisé à l'état pur, sauf en miroiterie, du fait de sa faible résistance mécanique. En effet, l'addition contrôlée des éléments d'alliages tels que le: Cu, Si, Mg, Mn, Ti, Cr, Zn et Co améliorent ses propriétés mécaniques.

Les nombreuses applications d'aluminium découlent de sa légèreté, sa résistance à la corrosion dans l'air atmosphérique, sa bonne conductivité électrique et thermique, sa facilité de décoration et la grande résistance mécanique de certains de ses alliages [3]. Ces caractéristiques lui donnent des débouchés tels que [2]:

- Construction des véhicules et équipements de transports.
- Construction aéronautique.
- Bâtiment et équipement de territoire (menuiserie métallique).
- Industrie chimique, agricole et alimentaire.
- Equipement domestique et de bureau.
- Sidérurgie et autres industries métallurgiques.
- Armement.

I.1.1. Propriétés de l'aluminium et ses alliages

I.1.1.1. Propriétés physico-chimiques

(a) Propriétés chimiques

L'aluminium possède une grande affinité vis-à-vis de l'oxygène [5]. Il résiste bien naturellement à la corrosion atmosphérique grâce à la formation d'une fine couche superficielle d'alumine (Al₂O₃) qui le protège contre les attaques chimiques.



Chapitre I. Revue bibliographique

L'alumine est un composé très dur. A la température ambiante, il est insoluble dans tous les composés chimiques courants, et mauvais conducteur d'électricité. Il présente une température de fusion élevée, légèrement supérieure à 2000 °C [2].

L'aluminium a généralement une bonne résistance à la corrosion dans les solutions aqueuses dont le pH est compris entre 4,0 et 9,0. Dans ces solutions, le film d'oxyde recouvrant l'aluminium est relativement stable. En revanche, dans les solutions plus fortement acides ou alcalines, ce film est moins stable et la résistance à la corrosion est diminuée [4].

L'aluminium réagit facilement avec les acides minéraux pour former des solutions contenant des ions Al (III) et libérant de l'hydrogène gazeux (H₂). Par exemple, il se dissout dans l'acide chlorhydrique en libérant du dihydrogène gazeux.



Cependant, avec l'acide nitrique, il réagit passivement en formant une couche protectrice d'oxyde d'aluminium à sa surface.



(b) Propriétés physiques

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, non toxique (en revanche le cation Al³⁺ possède une toxicité non négligeable), de masse volumique 2.698 g/cm³ à 25°C (pour l'Al pure (pureté > 99.99%) [4]. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 660.4°C et 2270 °C. L'étendue du domaine liquide est responsable des bonnes propriétés de fonderie des alliages légers [4].

La conductivité électrique de l'aluminium de pureté 99,996 % à la température ambiante est : 2,6548×10⁻⁸ Ω.m [4], soit 64.94% de celle du cuivre [3]. A la température ambiante, la valeur de 237 W.m⁻¹.K⁻¹ est admise pour la conductivité thermique de l'aluminium non allié [4].

L'Al présente une structure cubique à faces centrées (CFC) dont le paramètre de maille, à 21°C, est 4.04912 Å. Cette structure est la seule forme stable dans l'état solide [4].

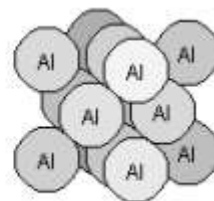
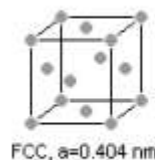


Figure I.1. Maille

d'aluminium.

élémentaire

Chapitre I. Revue bibliographique

I.1.1.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'aluminium sont très sensibles à son degré de pureté. Par exemple, l'aluminium de pureté 99.95%, possède une dureté de 20 HB, une charge de rupture d'environ 50 à 60 N/mm² et un module d'élasticité de 6700 à 6900 kg/mm² [4,6].

L'aluminium se dilate deux fois plus que le fer, son coefficient de dilatation est de $24 \cdot 10^{-6}$ mm/°C pour le domaine de température compris entre 20°C et 100 °C [4]. Le coefficient de dilatation de l'aluminium est influencé aussi par l'addition des éléments par exemple : une variation du coefficient de dilatation de 0.55%, 0.32% et 0.33% pour l'addition d'un pourcentage massique de Mg, Zn et Cu, respectivement.

D'une manière générale, toutes les caractéristiques mécaniques augmentent lorsque la température diminue à partir de la température ambiante [4].

L'aluminium a une densité d'environ trois fois plus faible que celle de l'acier; il est malléable, ductile et facilement usiné et moulé. Il possède une excellente résistance à la corrosion et une grande longévité. Il est également paramagnétique et ne provoque pas d'étincelles. Une conductivité thermique de 230 W/m.K pour l'aluminium pur commercial par rapport à 50 W/m. K pour les aciers, et une conductivité électrique élevée de $38 \cdot 10^6$ S/m pour l'aluminium pur commercial comparée avec $10 \cdot 10^6$ S/m pour les aciers [3].

I.1.1.3. Propriétés électrochimiques

Le potentiel standard du couple Al^{3+}/Al est de $E^\circ = -1.66\text{V}/\text{ENH}$, mais dans la plupart des milieux aqueux à 25 °C il présente un potentiel de l'ordre de $-0.5\text{V}/\text{ENH}$. Cette différence entre ces deux potentiels est due à la présence, à la surface du métal, d'un film d'oxyde Al_2O_3 qui se forme spontanément (réaction I.1) dès que l'aluminium entre en contact avec un oxydant (oxygène, eau) [5]. La présence de ce film rend le métal passif et l'isole de son environnement. Ce film d'oxyde forme donc un écran ou une "barrière" entre le métal et le milieu environnant.

La Figure I.2 présente le diagramme d'équilibre tension-pH dans l'eau à 25°C de l'aluminium. Ce diagramme renseigne sur l'état de l'aluminium pur dans l'eau en fonction du pH et du potentiel auquel il se trouve.

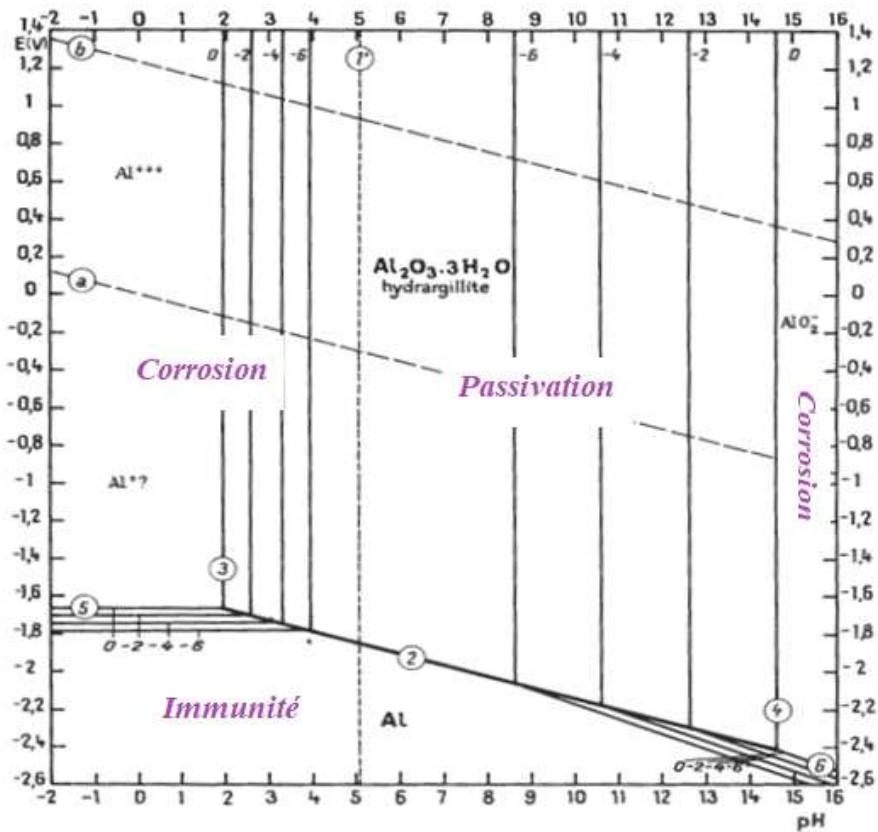
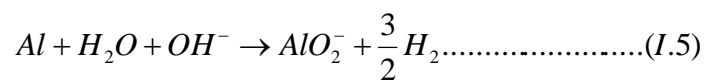
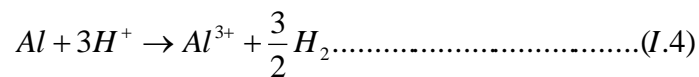


Figure I.2. Diagramme de Pourbaix d'Aluminium dans l'eau tracé à 25°C

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, selon la valeur du pH, trois cas peuvent se présenter [5].

- ◆ Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction (I.4),
- ◆ Pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction (I.5) :



Dans ces deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux d'hydrogène.

- ◆ Pour des pH proches de la neutralité, l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 de l'ordre de quelques nm d'épaisseur. Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium.

Chapitre I. Revue bibliographique

Si le film passif protège bien l'aluminium pur contre la corrosion généralisée ou uniforme, les "défauts" de ce film peut entraîner une attaque localisée, comme la corrosion par piqûres, qui peut être plus au moins importante, voire perforante selon les conditions [5].

I.1.2. Classifications des alliages d'aluminium

L'aluminium forme des alliages légers, solides et facilement usinables. Il est considéré comme un matériau stratégique en raison de ses applications dans le domaine militaire.

Les alliages d'aluminium les plus répandus sont : Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Si, Al-Mg-Si, ainsi que Al-Zn-Mg-Cu. A l'état d'équilibre tous ces alliages forment une solution solide faiblement alliée et des phases intermétalliques comme Al_2Cu (θ), Mg_2Si (β).

Nous désignerons les alliages d'aluminium suivant les normes de l'"Aluminium Association des Etats-Unis". Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries [7]:

- Série 1000: Aluminium pur (teneur en aluminium supérieure à 99,00%)
- Série 2000: Alliages aluminium – cuivre
- Série 3000: Alliages aluminium – manganèse
- Série 4000: Alliages aluminium – silicium
- Série 5000: Alliages aluminium – magnésium
- Série 6000: Alliages aluminium – magnésium – silicium
- Série 7000: Alliages aluminium – zinc
- Série 8000: Autres alliages d'aluminium

Le premier chiffre indique le groupe auquel appartient l'aluminium ou l'alliage :

- le chiffre 1: concerne l'aluminium pur dont le titre est supérieur à 99,00 %,
- les chiffres 2 à 8: concernent les alliages et identifient la nature de l'élément principal d'addition ainsi que le groupe auquel appartient l'alliage :

2 : élément principal d'addition : cuivre,

3 : élément principal d'addition : manganèse,

4 : élément principal d'addition : silicium,

5 : élément principal d'addition : magnésium,

6 : éléments principaux d'addition : magnésium + silicium,

7 : élément principal d'addition : zinc,

8 : autres éléments.

Alors que le second chiffre:

- le groupe 1: indique des variantes ou certaines impuretés ont des teneurs contrôlées.
- le groupe 2 à 8: est réservé aux modifications successives de l'alliage.

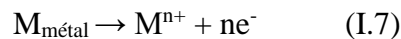
Enfin, les deux derniers chiffres:

- le groupe 1: Ils indiquent le pourcentage en aluminium au-delà de 99,00 %
- le groupe 2 à 8: Ils servent seulement à identifier l'alliage suivant processus par lequel les différents niveaux des caractéristiques mécaniques sont obtenus.

I.2. La corrosion des métaux

La corrosion est un phénomène électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

Aux sites **anodiques** de la pièce métallique, l'oxydation aura lieu selon la réaction dite de dissolution (perte d'électrons) :

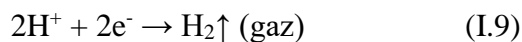


En milieu aqueux la réaction d'oxydation de l'aluminium sur les sites anodiques est traduite par la réaction

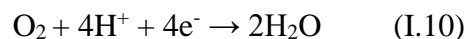


Aux sites **Cathodiques** de la pièce métallique, les électrons qui arrivent de l'anode sont réduits à la cathode (gain d'électrons). Différentes réactions cathodiques peuvent avoir lieu aux sites cathodiques de la surface métallique :

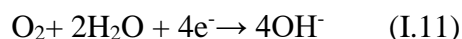
- Évolution d'hydrogène



- Réduction d'oxygène dans les solutions acides



- Réduction d'oxygène dans les solutions neutres, alcalines



I.2.1. Les différents types de corrosion

D'une manière générale, on distingue deux grandes classes des formes de la corrosion [10]

I.2.1.1. La corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal.

Ce type de corrosion s'observe généralement sur les métaux les alliages exposés aux milieux acides [7].

I.2.1.2. La corrosion localisée

a. La corrosion par piqures

La corrosion par piqure est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface métallique. Elle provoque des piqures sur la surface de l'échantillon de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Elle est produite par certains anions, notamment les halogénures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium).

b. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les zones libres et les endroits peu accessibles à l'oxygène.

c. La corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme alors que l'autre (la cathode) reste intacte. D'une autre manière, le métal le moins noble sera dissout (réaction anodique), alors que le métal le plus noble ne sera pas attaqué par la corrosion.

d. La corrosion inter-granulaire

C'est également une attaque localisée qui se produit aux joints de grains de grains d'orientation cristallographique différente. Ces joints constituent, de ce fait, des sites favorables à la précipitation de carbures, de phases intermétalliques ou à la ségrégation d'éléments solutés. La différence de potentiel entre les joints de grain et le cœur de grain induit la corrosion intergranulaire. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal.

e. La corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

f. La corrosion par érosion

La corrosion par érosion est due le plus souvent à l'action simultanée d'une réaction électrochimique et d'écoulement rapide d'un fluide.

g. La corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène généralement connu. Sous l'effet simultané d'une contrainte de traction mécanique et d'un milieu corrosif (réaction électrochimique), ce phénomène peut aller jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique.

I.3. Protection contre la corrosion

I.3.1. Définition inhibiteur

Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE), "un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion de métal en contact avec le milieu corrosif [11].

En général, un inhibiteur doit [8, 13]:

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal,
- Etre efficace à faible concentration,
- Etre compatible avec les normes de sécurité,
- Etre stable à la température d'utilisation,
- Etre stable en présence des autres constituants dans le milieu.

I.3.2. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs de corrosion.

I.3.2.1. Classification relative au domaine d'application

On peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu: en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique, par exemple, de l'acier lors d'une opération de décapage de détartrage et en milieu neutre (alcalin) ils sont souvent utilisés pour protéger les conduits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les en lubrifiant pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [12].

I.3.2.2. Selon leur nature chimique d'inhibiteur

(a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques, en termes d'inhibiteurs de corrosion, sont actuellement préférées en comparant avec celles d'inhibiteurs inorganiques à cause de l'écotoxicité de ces derniers [14, 15]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un centre actif susceptible d'échange des électrons avec le métal, tel que l'azote (amines, amide, triazoles...), l'oxygène (alcools, acétylénique, carboxylates,...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates).

Ces molécules s'attachent éventuellement à la surface du métal par son groupement fonctionnel (-NH₂, -OH, -SH, etc...), alors que sa partie non polaire (plus volumineuse) bloque partiellement les sites actifs de la surface. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption

sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [15].

(b) Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et leurs produits de dissociation assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ... [15].

I.3.2.3. Selon la nature électrochimique du processus

(a) Les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique agit en formant un film protecteur sur les sites anodiques de la surface métallique. Ceci induit un déplacement de potentiel de corrosion dans le sens positif et diminue la densité de courant. Il provoque donc un important décalage des courbes de Tafel vers la région anodique [15].

(b) Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles [14, 15].

(c) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion (figure I.3). Ainsi, le carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes [10].

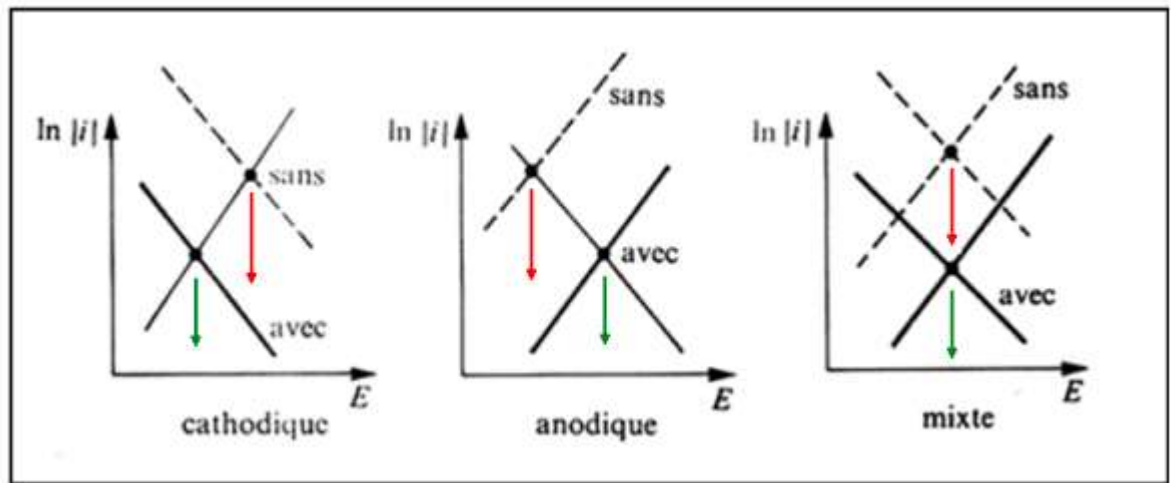


Figure 1.3. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

I.4. Synthèse bibliographique et objectifs de l'étude

Historiquement, plusieurs inhibiteurs organiques et inorganiques ont été utilisés pour protéger l'aluminium et ses alliages contre la corrosion en milieu aqueux. Par exemple, Treverton et coll. [16] ont suggéré que les ions chromates pénètrent à travers les défauts et les inclusions du film d'oxyde. Ils réagissent avec les ions métalliques pour former un oxyde mixte $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et par suite empêcher la formation de complexe d'aluminium solubles. Konns et coll. [17] ont montré que les ions chromates s'adsorbent à la surface du film d'oxyde. Ils forment une monocouche qui limite l'hydratation du film passif et par suite sa détérioration.

Brett et coll. [18] ont reporté que l'action des ions chromates dépend du potentiel d'électrode et qu'ils sont fortement adsorbés au voisinage du potentiel de piqûre. Ils ont démontré que l'adsorption des ions chromates a pour effet de neutraliser les charges positives à la surface. Ils réduisent de ce fait la pénétration des ions chlorures dans le film d'oxyde et contribuent à la stabilité de la phase oxyde amorphe.

Selon autres auteurs [19] ont étudié l'interaction des ions chromates avec les particules intermétalliques de l'alliage d'aluminium 2024 T3. Ils montrent que la présence de 0.01M de Na_2CrO_4 en milieu neutre contenant 0.1M de NaCl entraîne une forte et rapide adsorption des ions chromates sur toute la surface métallique. Ces auteurs expliquent que les ions CrO_4^{2-} s'adsorbent par un mécanisme de complexation de surface au niveau des groupements hydroxyles du magnésium et de l'aluminium.

Berslin et coll. [20] ont étudié l'efficacité de dichromate de sodium dans une solution de NaCl. Ils ont montré que les ions dichromates améliorent la résistance à la corrosion par piqûre du matériau. Ils ont également remarqué que l'efficacité de l'inhibiteur n'est pas affectée par une diminution du pH.

Chapitre I. Revue bibliographique

Shalaby et coll. [21] ont étudié le comportement de l'aluminium dans une solution de chlorure de sodium en présence des ions silicates. Ils ont constaté qu'à faibles concentration ($1.10^{-4}M$), les ions aluminium réagissent avec les silicates de sodium pour former un film très mince moins soluble et plus compact que la bayerite. Selon ces auteurs, il s'agit de composés cristallins de type $Na_2O-Al_2O_3-Si_2O-H_2O$. Néanmoins, pour des concentrations supérieures, le film passif peut perdre son pouvoir protecteur.

D'autre part, les thiozoles et triazoles sont susceptibles d'avoir une influence sur la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. Casenave et coll.[22] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 en présence de benzotriazole. Le tracé des courbes de polarisation en milieu neutre contenant 0.5M de NaCl montre que ce composé est un très bon inhibiteur cathodique. L'action de ce produit semble limitée à une interaction avec les particules intermétalliques riches en cuivre.

En complexant les ions Cu^{2+} , le benzotriazole forme un film de surface suffisamment stable pour bloquer la réaction des espèces agressives avec les atomes de cuivre. Zheludkevich [23] ont confirmé les résultats de Casenave et coll. [22]. Les résultats montrent que l'efficacité obtenue avec le 2-mercapto-benzothiazole est similaire à celle du benzotriazole. Selon ces auteurs, les molécules d'inhibiteur forment un film à la surface de la couche d'oxyde d'aluminium.

El. Shafie et coll. [24] ont étudié le comportement de l'aluminium en présence de différents indoles (Indole, Tryptamine et Tryptophane). Les différentes courbes de polarisation obtenues en milieu neutre contenant 0.1M de NaCl montrent que tous les composés sont des inhibiteurs de corrosion par piqûres par un déplacement du potentiel de piqûre vers des potentiels plus positifs.

De leur part, Sherif et Park [25] ont évalué l'effet inhibiteur de la 1,4-naphtoquinone sur la corrosion de l'aluminium. Le tracé des courbes de polarisation en milieu neutre contenant 0.5M de NaCl montre que la présence de l'inhibiteur entraîne un déplacement du potentiel de corrosion et du potentiel de piqûre. Selon ces auteurs, les molécules de 1,4-naphtoquinone s'adsorbent fortement et recouvrent la majorité de la surface formant une monocouche.

Cette brève synthèse bibliographique sur la corrosion et la tenue à la corrosion de l'aluminium et ses alliages nous a permis d'orienter ce travail de mémoire vers : L'étude de l'effet d'inhibiteur sur la corrosion de l'aluminium au fer en contact d'une solution neutre de 0.1 NaCl. Pour ce faire, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées.

CHAPITRE II

Partie expérimental

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits utilisés

Nous avons utilisés les produits chimiques suivants :

- Chlorure de sodium NaCl (Rectapur), pureté 99%, masse molaire 58,44g/mol,
- Benzimidazole MBI (98%) [C₇H₆N₂, Aldrich], de masse molaire 118.14g/mol,
- 2-Mercaptobenzothiazol (97%) [C₇H₅NS₂, Aldrich] de masse molaire 167,25g /mole.

II.2. Préparation de surface

Afin d'obtenir des surfaces propres et lissent et donc des résultats fiables, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en :

- Polissage mécanique a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 600, 1000, 2000 et 3000 afin d'obtenir un état de surface adéquat.
- Rinçage abondant avec de l'eau distillée,
- Séchage avec papier de séchage.

Ces traitements sont nécessaires afin de rendre la surface propre et chimiquement active.

II.3. Appareillage électrochimique et électrodes

II.3.1. Montage et cellule électrochimique

Le montage utilisé est constitué d'un appareil de type (Metrohm Autolab B.V PGSTAT302N) liée à un ordinateur pour l'enregistrement des courbes et le traitement des résultats (Figure II.1).

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule à trois électrodes, de volume 100 ml. La cellule est munie d'une double paroi pour la circulation d'eau ceci nous permet de travailler à température contrôlée. Deux entrées supplémentaires réservées à l'entrée et à la sortie du gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux d'un gaz inerte.

- L'électrode de travail est constituée de l'échantillon d'aluminium de surface géométrique de 0.195 cm²,
- La contre électrode est fil de platine,
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). Celle-ci présente un potentiel de E=0,241V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène à 25 °C.

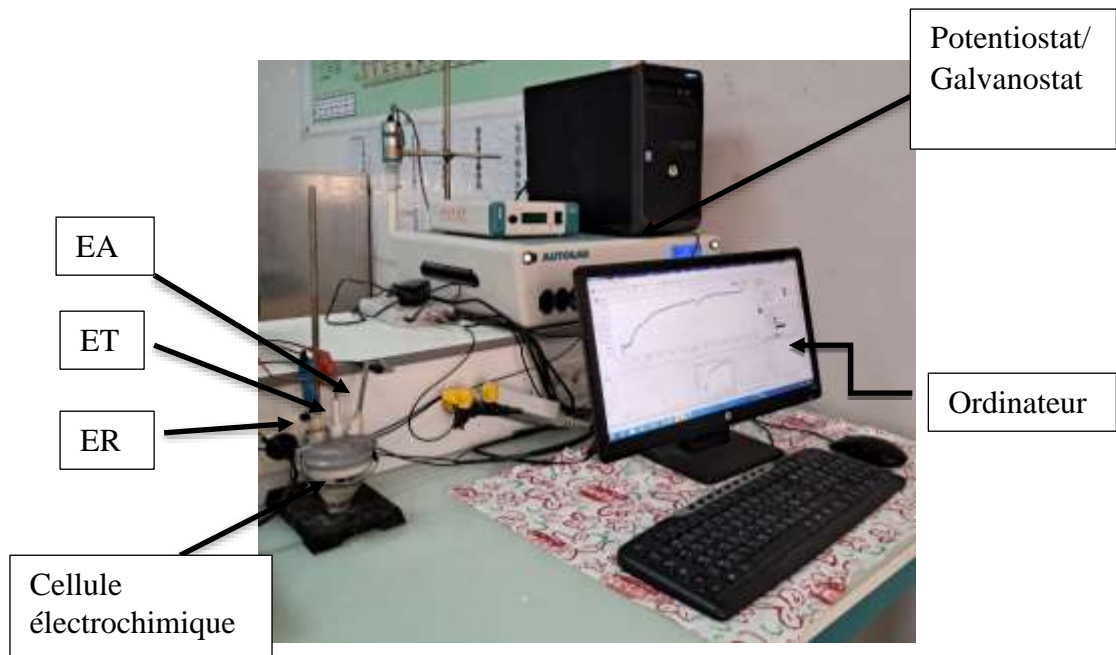


Figure II.1. Schéma de matériels utilisés pour l'analyse électrochimique.

II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations

II.4.1. Potentiel de circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}) connue également sous le nom de potentiel de courant nul ou potentiel de repos [26], Cette technique est basée sur la mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence lorsqu'elles sont déconnectées de n'importe quel circuit électrique.

L'évolution de ce potentiel en fonction du temps, nous fournit des informations sur l'état du métal et les changements qui se produisent à sa surface.

II.4.2. Approximation exponentielle (relation de Tafel)

Les droites de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [26, 27]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

Fondamentalement, le courant est relié au potentiel par la relation de Butler-Vollmer :

$$i = i_0 \exp(\eta/\beta_a) - i_0 \exp(-\eta/\beta_c)$$

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques $E_{eq}, I_0, \beta_{aet} \beta_c$, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en

Chapitre II. Partie expérimental

évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [27].

Dans domaine anodique de potentiel, la relation précédente est donnée par :

$$i_a = i_0 \exp(\eta\beta_a)$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp(-\eta/\beta_c)$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}).

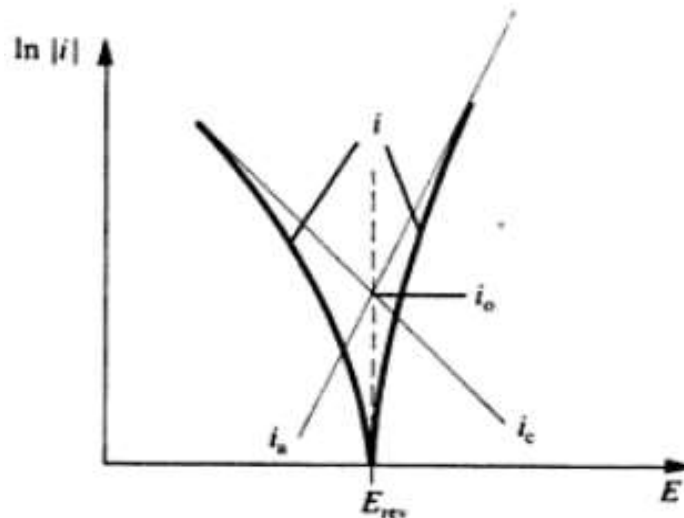


Figure II.2. Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).

II.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Chapitre II. Partie expérimental

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma électrique qui décrit le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel [27].

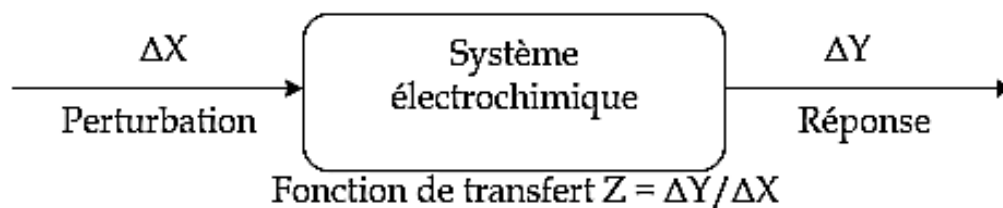


Figure II.3. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [27].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal [27, 28].

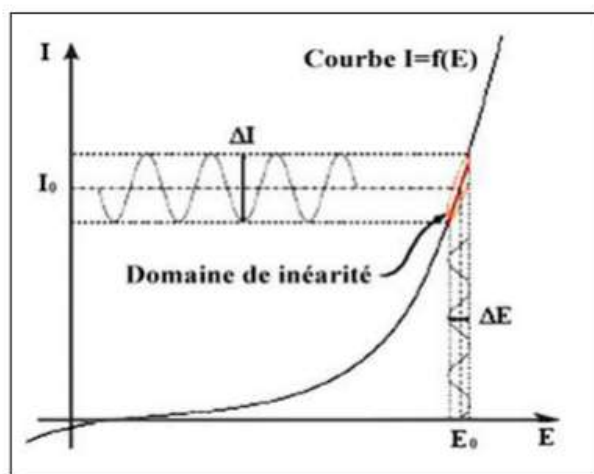


Figure II.4. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe (ω) résultant du rapport :

Chapitre II. Partie expérimental

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$$

où :

$\Delta(\omega)$: est la perturbation imposée a un potentiel choisi E_0 .

$\Delta(\omega)$ La réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance (ω) est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}$$

$$\tan \varphi = Z_{im} / Z_{re}$$

✓ Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module Z et l'angle de déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence [27].

✓ Diagrammes de Nyquist

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle [27].

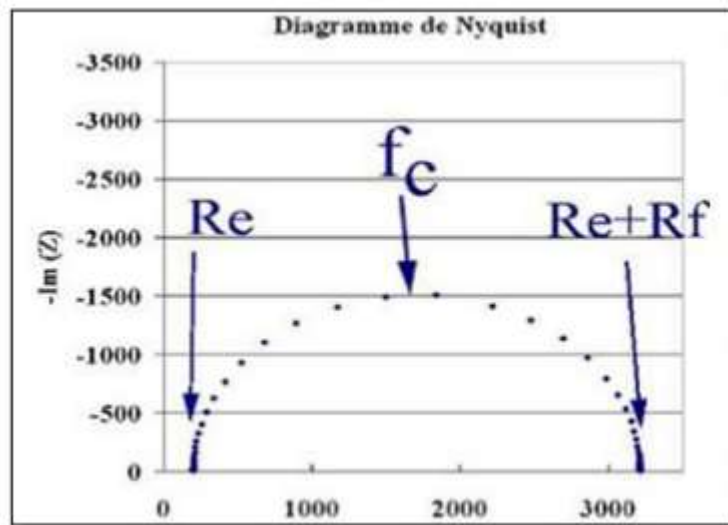


Figure II.5. Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t - C_d apparait en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [28].

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [28].

✓ Transfert de charge :

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure II.6

:

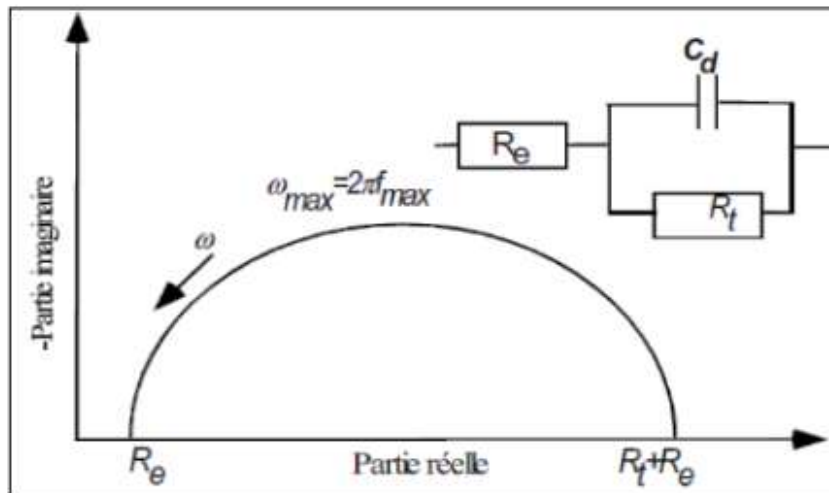


Figure II.6. Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Les deux composantes apparaissent dans la figure :

- la résistance de l'électrolyte R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte.
- la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

✓ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.97), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de Warburg W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

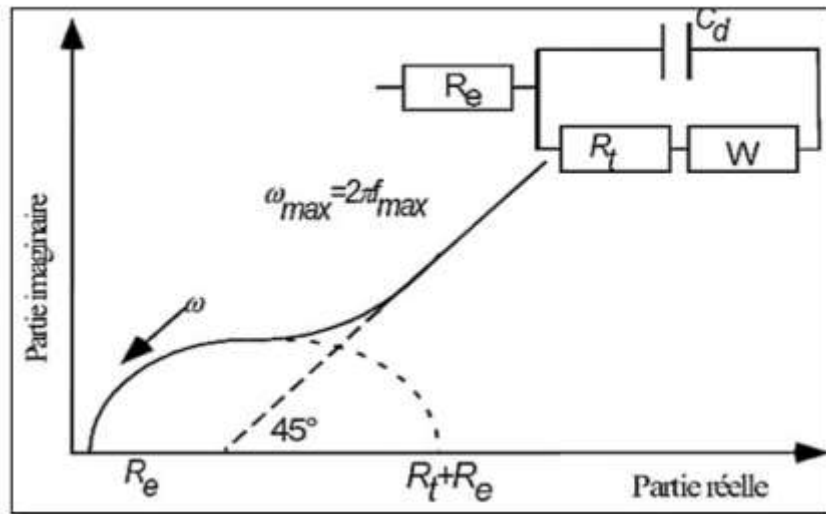


Figure II.7. Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

✓ Diffusion dans une couche d'épaisseur mince

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donnée sur la Figure II.8.

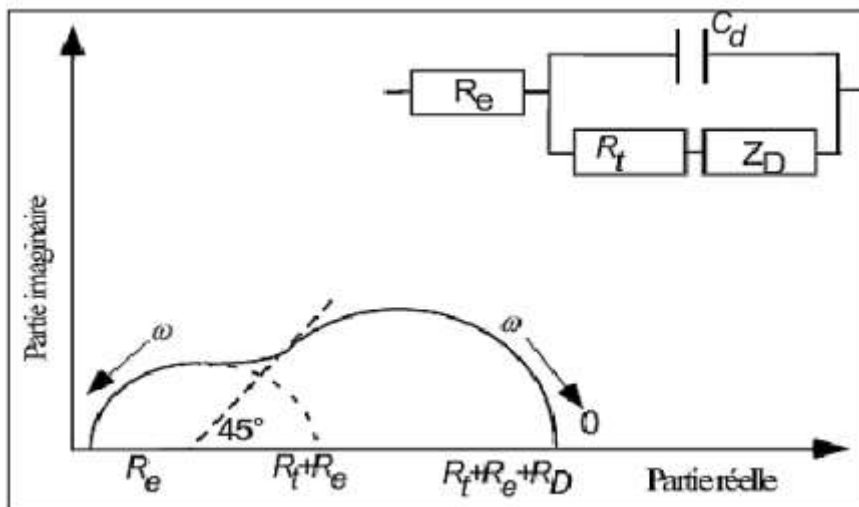


Figure II.8. Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

Chapitre III

Résultats & discussion

Chapitre III. Résultats et discussions

Le présent chapitre est consacré à l'analyse de l'effet de deux inhibiteurs organiques sur la corrosion d'aluminium au fer dans une solution saline (0,1 NaCl). Pour réaliser ce travail, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées: le potentiel à l'abandon, la voltampérométrie linéaire, les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédances électrochimique (EIS).

III.1. Effet de benzimidazole (BMI) sur la corrosion d'aluminium au fer

III.1.1. Variation du potentiel à l'abandon

Le suivi du potentiel à l'abandon (E_{ab}) en fonction du temps d'immersion est une méthode très simple mais elle est très bénéfique pour contrôler l'évolution de l'interface métal/solution en fonction du temps.

La figure III.1 présente la variation de E_{ab} en fonction de temps d'électrode de travail dans la solution électrolytique de NaCl (0.1M) durant les deux premières heures d'immersion. Ces courbes sont caractérisées par une allure similaire et un décalage de ce potentiel vers des valeurs négatives pour tous les cas. Ceci est relié à la dissolution du film d'oxyde natif formé durant le transfert d'électrode de travail dans la solution électrolytique. Il démontre donc l'action dissolvante de chlorure de sodium. Cependant, les valeurs proches de E_{ab} obtenues après une heure d'immersion démontrent la stabilité de l'état de surface de l'électrode.

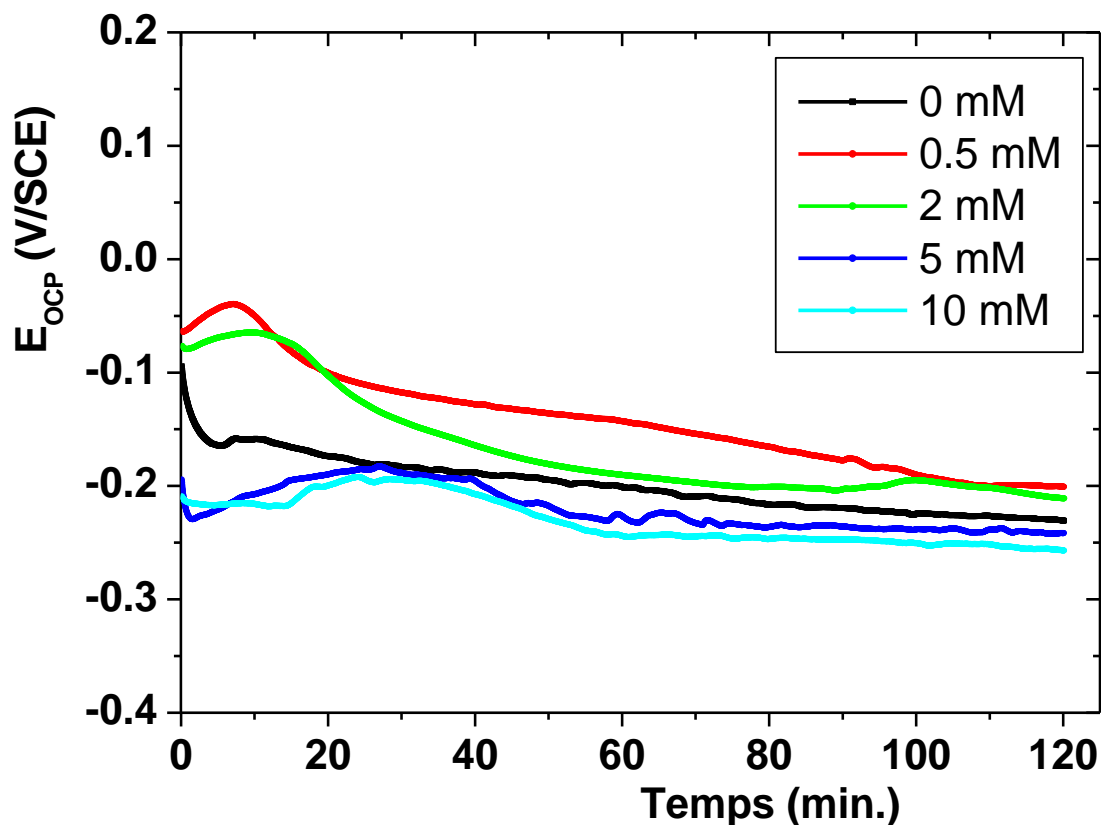


Figure III.1. Effet de la concentration en BMI ajouté dans la solution de chlorure de sodium (0.1M) sur la variation du potentiel à l'abandon d'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Température $\approx 20^{\circ}\text{C}$

III.1.2. Etude par voltampérommétrie linéaire

La figure III.2 présente les voltampérogrammes linéaires (VLs) d'électrode de travail obtenus dans la solution de NaCl (0.1M) pour différentes concentrations de BMI tracés avec une vitesse de balayage de 1 mV/s entre -1.2 et 0.2V/ECS.

Il est visible que l'allure générale de ces VLs tracés est similaire et simple. La partie cathodique correspond généralement à la réduction d'oxygène dissout dans la solution suivie par la réduction des protons pour les potentiels les plus négatifs. D'autre part, après le potentiel d'équilibre (potentiel de densité de courant nulle, $E_{I=0}$), on constate la présence de deux zones distinctes de courant : dans la première région, le courant reste presque constant alors que dans la seconde région le courant augmente progressivement et devient plus important pour les potentiels anodiques. Il est remarquablement observable qu'avec l'ajout des quantités croissantes de BMI le courant devient moins important. Ce comportement peut être relié à l'adsorption d'inhibiteur sur les sites anodiques. Il apparaît que le BMI inhibe également le processus cathodique de dégagement d'hydrogène.

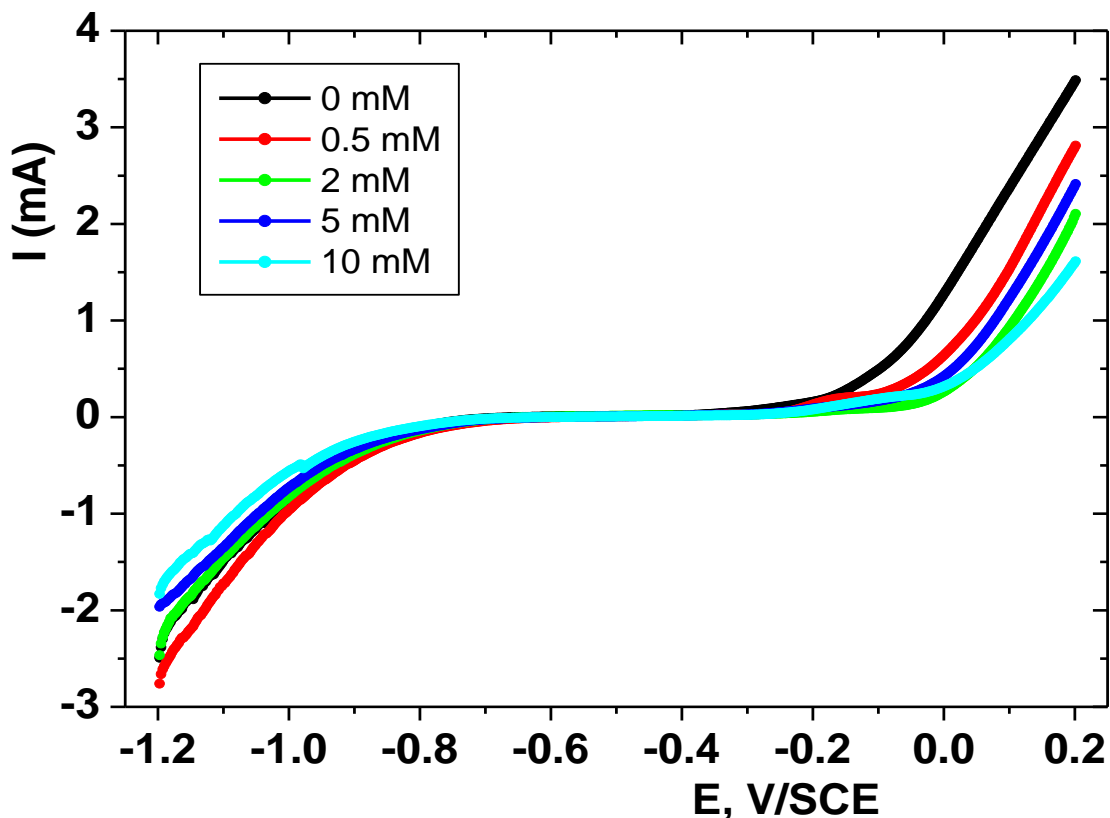


Figure III.2. Effet de la concentration sur l'allure des voltamperogrammes linéaires d'électrode de travail en contact avec la solution de NaCl (0.1M) pour différentes concentrations en MBI. Température $\approx 20^{\circ}\text{C}$, $\nu = 1 \text{ mV/s}$.

III.1.3. Les courbes de polarisation de Tafel

La figure III.3 présente les courbes de Tafel obtenues pour l'électrode de travail immergée dans la solution saline (0.1M) contenant différentes concentrations en BMI tracés avec une vitesse de balayage de 1mV/s entre -1.2 et 0.2V/ECS.

On observe à partir de cette figure que l'allure générale de ces courbes est similaire. On observe également que le potentiel de corrosion ne change pas fortement avec la concentration de BMI. Contrairement, le courant de corrosion diminue sensiblement avec l'augmentation de concentration de MBI. Le tableau III.1 regroupe les résultats obtenus: E_{corr} , I_{corr} et le taux d'inhibition de la corrosion par BMI (E_{Tafel} , %). Le taux d'inhibition est déterminé par la relation suivante :

- Le taux d'inhibition est donné par la relation suivante [25]:

$$\text{Taux d'inhibition } (E_{\text{Tafel}}, \%) = \frac{I(\text{en absence}) - I(\text{en présence})}{I(\text{en absence})} \% \quad (\text{III.1})$$

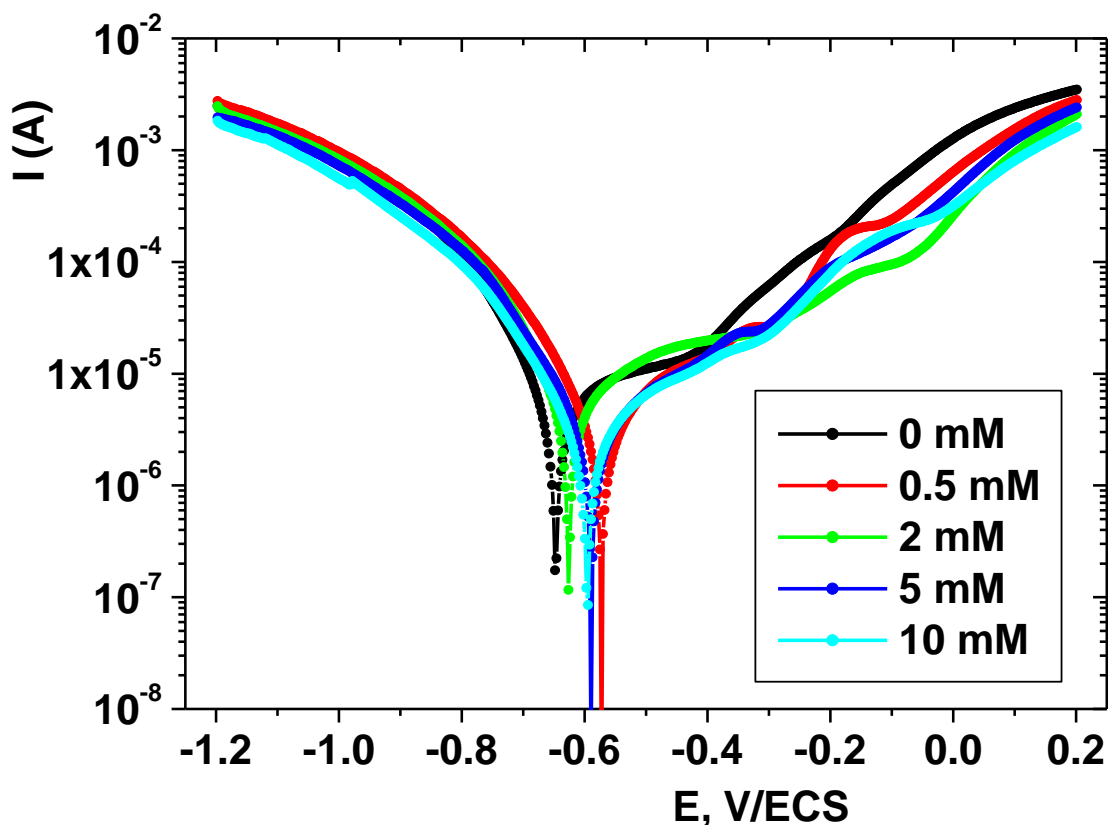


Figure III.3. Effet de la concentration de MBI sur l'allure générale des droites de Tafel obtenus dans une solution de NaCl (0.1M). Température $\approx 20^{\circ}\text{C}$, $v = 1 \text{ mV/s}$.

Tableau III.1. Valeurs de E_{corr} , I_{corr} et le taux d'inhibition de la corrosion de l'électrode de travail dans la solution de 0.1M NaCl à 20°C .

[BMI], mM	0	0.5	2	5	10
E_{corr} , mV/ECS	-638	-575	-627	-592	-591
I_{corr} , μA	6.27	3.648	3.37	2.445	1.339
E_{Tafel} , %	-	41.82	46.25	61.01	78.64

III.1.4. Impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique d'électrode de travail dans le milieu de chlorure de sodium (0.1M) en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs organiques (BMI) sont présentés sur la figure III.4a. Ces diagrammes sont obtenus après 2 heures d'immersion dans la solution corrosive.

Chapitre III. Résultat & discussions

En absence d'inhibiteur ($[BMI] = 0 \text{ M}$), le spectre d'impédance est caractérisé par la présence d'une boucle capacitive de petite taille à haute fréquence (Fig. III-4.b) qui peut être attribuée au transfert de charges à l'interface. Ceci est suivi par une branche qui peut être attribué à l'impédance de Warburg.

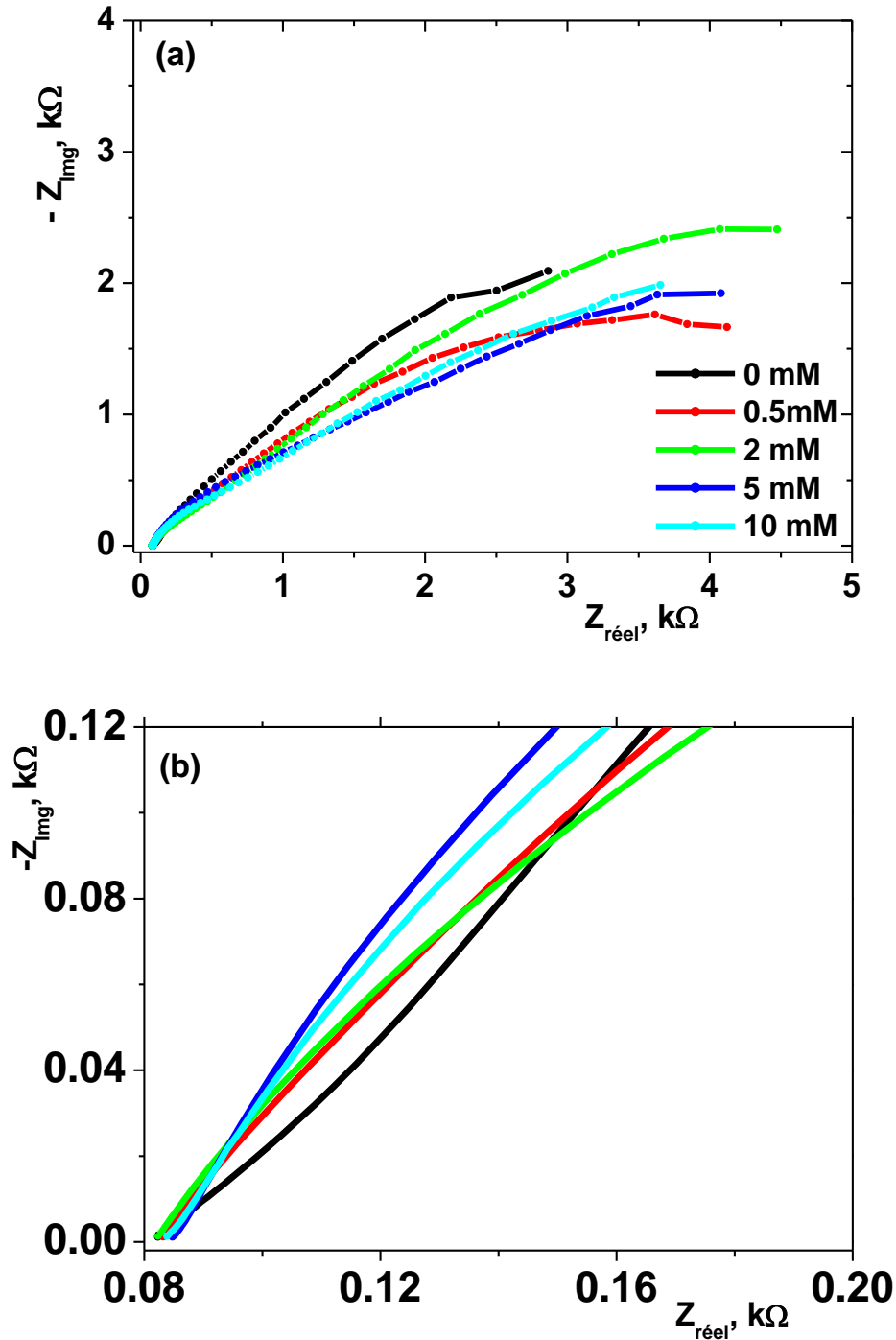


Figure III.4. Effet de la concentration de MBI sur l'allure générale des digrammes de Nyquist pour l'électrode travail à base d'aluminium au fer dans la solution de chlorure de sodium (0.1M). Température $\approx 20^\circ \text{ C}$.

Chapitre III. Résultat & discussions

Enfin, A partir de la résistance à la corrosion on peut déterminer le taux d'inhibition est donné par la relation suivante [25, 27]:

$$\text{Taux d'inhibition } (E_{EIS}) = \frac{R_p \text{ (en présence)} - R_p \text{ (en absence)}}{I \text{ (en présence)}} \%$$

Le résultat de taux d'inhibition est du même ordre de que celle obtenu à partir des tracés de Tafel.

D'une manière générale on peut considérer que cette substance est un inhibiteur de corrosion.

Tableau III.2. Résultats d'analyse de diagrammes de Nyquist d'électrode de travail dans 0.1M NaCl tracé après deux heures d'immersion dans la solution saline en présence et en absence de BMI.

[MBI], mM	R _{el} (Ω)	CPE1 (F)	α1	R2 (Ω)	CPE2 (F)	α2	R3 (Ω)	W (Ω.s ^{1/2})	E _{EIS} , %
Electrode de travail/NaCl									
0	66	14.77	0.176	112.4	1e-4	0.558	800.7	155.65	-
Electrode de travail /NaCl + inhibiteur MBI									
0.5	82	0.012	0.231	137.7	0.001	0.581	1687.2	156.2	39.00
2	76	0.121	0.268	158.2	0.0121	0.621	2013.2	172	48.74
5	85	0.264	0.451	181.2	0.0735	0.782	2452.9	196	57.74
10	86	0.211	0.687	289.3	0.1256	0.825	4289.9	212	75.74

III.2. Effet de 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) sur la corrosion d'aluminium au fer

Dans cette deuxième partie on va présenter les résultats de l'effet inhibiteur de MBT sur le comportement corrosif d'aluminium au fer en milieu salin (0.1M NaCl).

III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon (E_{ab}).

On peut observer à partir de la Figure III.6 que le potentiel E_{ab} se déplace en général vers des valeurs plus négatives. Il s'agit donc d'une dissolution continue du métal par suite de dégradation de film d'oxyde naturel présent à la surface du métal. Cependant, après ajout de MBT, les courbes obtenues décalent de plus en plus vers des valeurs plus négatives. Ce déplacement démontre l'adsorption sur la surface d'électrode de travail et formation d'une barrière physique vis-à-vis l'arrivée des espèces corrosives à l'interface.

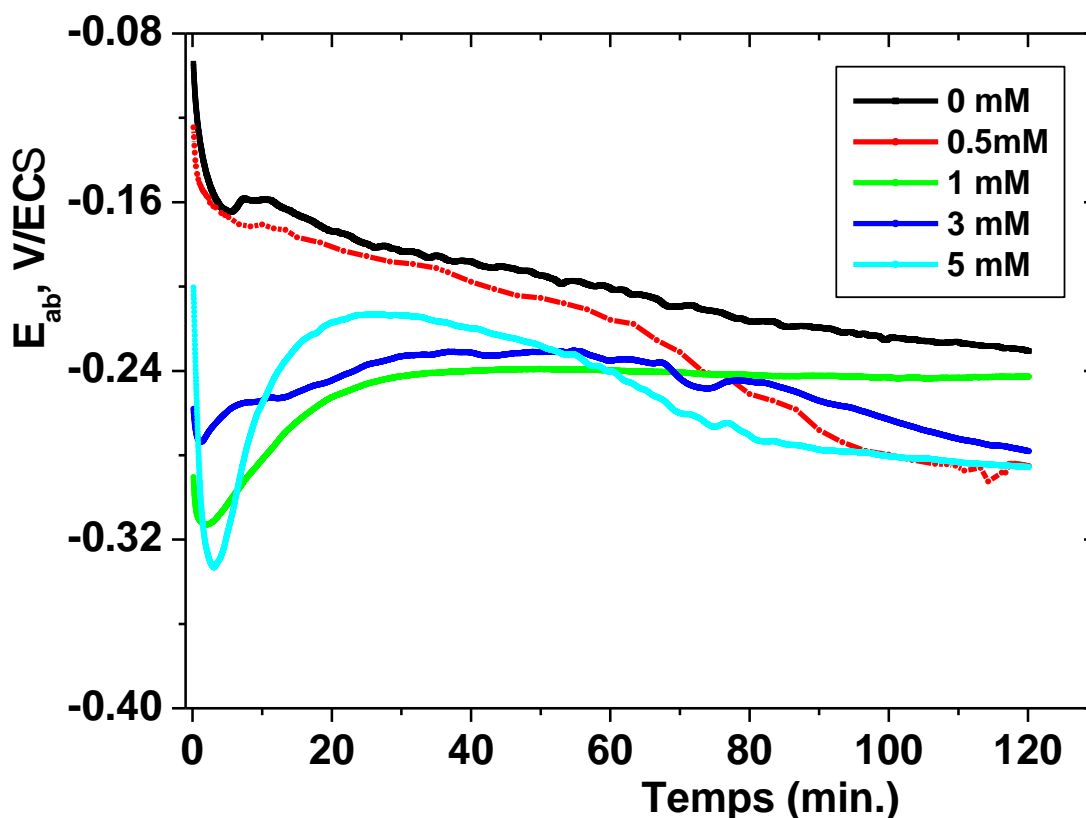


Figure III.6. Variation du potentiel à l'abandon (E_{ab}) d'électrode de travail dans une solution de NaCl (0.1M) pour différente concentration en MBT.

III.2.2. Voltampérométrie linéaire (VL)

La figure III.7 montre la variation du courant en fonction du potentiel d'électrode de travail dans la solution de chlorure de sodium (0.1M) en présence et absence d'inhibiteur MBT. Ces courbes ont été tracées après 2 heures d'immersion d'électrode dans le milieu corrosif avec une vitesse de balayage de 1 mV/s dans un domaine de balayage compris entre -1200 et 200 (mV/ECS).

Chapitre III. Résultat & discussions

déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs négatives est supérieur à 100mV, on peut considérer le MBT comme un inhibiteur anodique.

Le taux d'inhibition (E_{Tafel}) est calculé par l'utilisation de la relation III.1. On constate une croissance continue de cet gradateur avec la concentration en MBT pour atteindre une valeur de 83.57% pour une concentration de 5mM MBT.

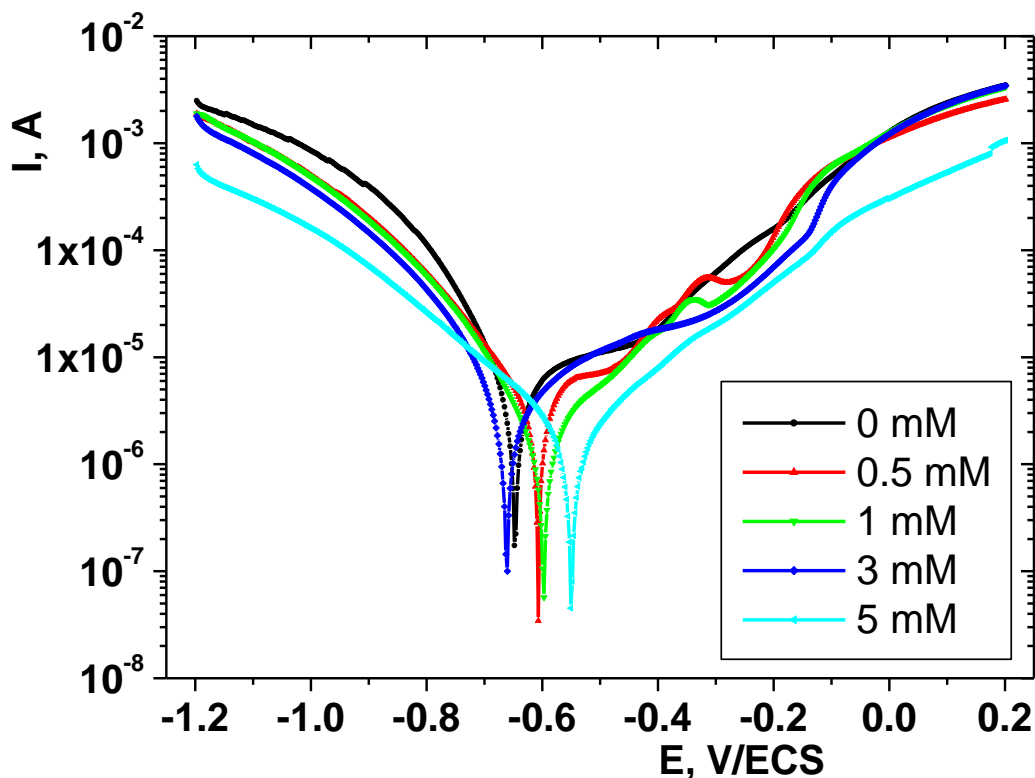


Figure III.8. Courbes de Tafel d'électrode de travail dans une solution de NaCl (0.1M) en présence et absence d'inhibiteur organique (MBT).

Tableau III.1. Valeurs de E_{corr} , I_{corr} et le taux d'inhibition de la corrosion (MBT) de l'électrode de travail dans la solution de 0.1M NaCl à 20°C.

[MBT], mM	0	0.5	1	3	5
E_{corr} , mV/ECS	-648	-601	-580	-651	-549
I_{corr} , μ A	5.42	4.465	2.731	2.52	0.89
E_{Tafel} , %	0	17.71	49.61	53.71	83.57

III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance d'électrode d'aluminium au fer en présence et en absence d'inhibiteur (MBT) dans la solution (0.1M) ont été obtenus après deux heures d'immersion à circuit ouvert pour assurer la stabilité du système. Les mesures ont été réalisées aux potentiels à l'abandon obtenus à la fin de la durée d'immersion au circuit ouvert (Fig. III.1). Au potentiel à l'abandon (E_{ab}) une perturbation sinusoïdale de 10 mV a été superposée. Le domaine de fréquence utilisé est de 10 kHz à 10 mHz en raison de 10 points par décade. Les résultats obtenus sont illustrés en représentation de Nyquist sur la Figure III.4.

Le diagramme de Nyquist d'électrode d'aluminium au fer en contact de la solution de 0.1M NaCl, deux boucles capacitives apparaissent. La première à hautes fréquences (de petite taille) caractéristique de la formation d'une couche poreuse constituée d'un mélange d'oxydes métalliques. Aux basses fréquences, l'apparition d'une droite, qui démontre clairement le phénomène de diffusion [28]. En présence d'inhibiteur, on observe une large boucle capacitive plus au moins aplatie caractérisant la formation d'une couche protectrice d'inhibiteur.

Le tableau 2 regroupe les résultats d'analyse d'effet de MBT sur la corrosion d'échantillon d'aluminium au fer dans la solution de 0.1M NaCl.

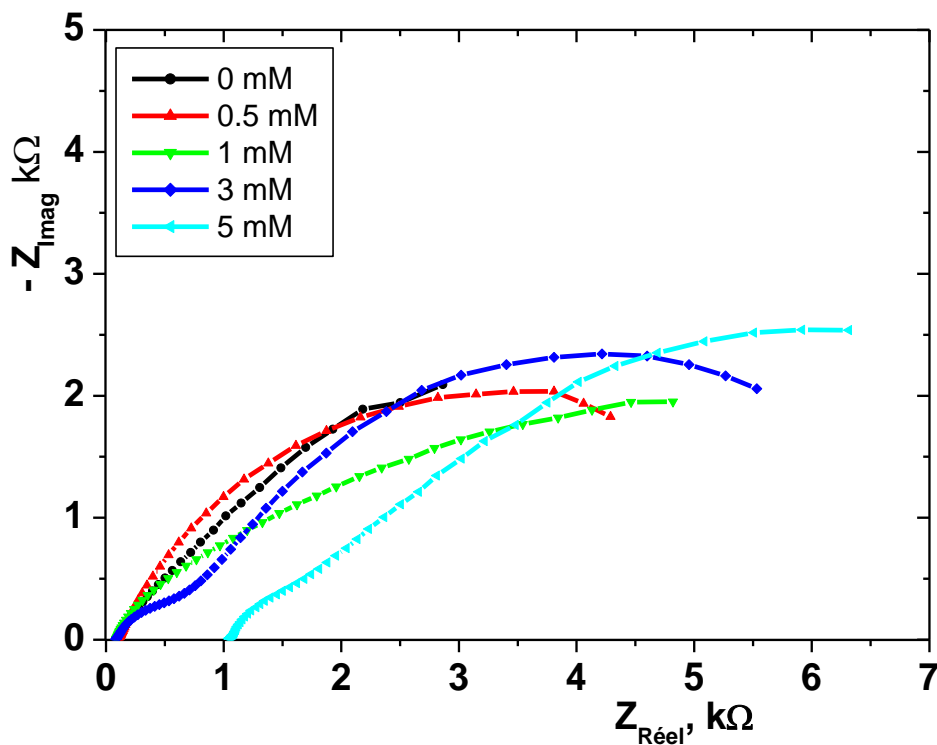


Figure III.4. Diagrammes de Nyquist d'électrode d'aluminium au fer dans 0.1M NaCl tracé après deux heures d'immersion dans la solution saline. (1) en absence d'inhibiteur, (2) en présence d'inhibiteur (MBT).

Chapitre III. Résultat & discussions

Tableau III.2. Résultats d'analyse de diagrammes de Nyquist d'électrode de travail dans 0.1M NaCl tracés après 2 h d'immersion dans 0.1M NaCl en présence et en absence d'inhibiteur (MBT).

[MBT], mM	R _{el} (Ω)	CPE1 (F)	α1	R2 (Ω)	CPE2 (F)	α2	R3 (Ω)	W (Ω.s ^{1/2})	E _{EIS} , %
Electrode de travail/NaCl									
0	66	14.77	0.176	112.4	1e ⁻⁴	0.558	800.7	155.65	-
Electrode de travail /NaCl + inhibiteur BMT									
0.5	49	11.89	0.211	191.5	0.002	0.621	2566.5	146.8	13.26
1	68	9.23	0.235	213.2	0.017	0.657	2813.2	155.8	63.21
3	89	6.56	0.556	239.9	0.221	0.781	3089.1	169.3	66.65
5	1070	3.85	0.691	401.2	0.915	0.823	6152.2	158.9	83.01

Conclusions

Conclusions

La majorité des travaux publiés sont orientés vers l'étude de la vitesse de corrosion, l'effet des inhibiteurs ou d'une espèce ajoutée aux alliages d'aluminium. Les alliages d'aluminium sont largement utilisés dans plusieurs domaines d'industrie du fait de leur légèreté et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Puisque la présence des traces de Fe dans les alliages d'aluminium a un effet néfaste la tenue à la corrosion de ces matériaux, nous avons choisi de contrôler l'effet de deux inhibiteurs organiques sur la corrosion de ce type d'alliage en milieu salin (NaCl, 0.1M). Pour réaliser ce travail, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

A la fin de cette étude nous avons remarqué que :

- ◆ L'analyse du comportement d'échantillon d'aluminium au fer en milieu corrosif démontre la complexité des phénomènes de dissolution anodique de ce matériau.
- ◆ Le taux d'inhibition augmente en général avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs mais le MBT présente un effet plus important que BMI en milieu corrosif.
- ◆ Les deux inhibiteurs inhibent les processus anodiques plus que les processus cathodiques.

Références

Références Bibliographiques

- [1] H. B. Gray; G.P. Haight, "Principes de chimies", Inter Editions, Paris, (1982).
- [2] M. Bernard, "Cours de chimie minérale", Dunod, Paris, (1990).
- [3] R. Develay, "Aluminium et alliage d'aluminium corroyés : propriétés métalliques", Technique de l'ingénieur, M438 (1992).
- [4] R. Develay, "Données numériques sur l'aluminium non allié", Technique de l'ingénieur, M443 (1990).
- [5] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C" Eds. Gauthier-Villars (1963).
- [6] R. Develay, "Données numériques sur les alliages d'aluminium de transformation", Technique de l'ingénieur, M445 (1990).
- [7] C. Vargel, "Corrosion de l'aluminium", Dunod, Paris, (1999).
- [8] R. Develay, "Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés", Technique de l'ingénieur, (1990).
- [9] K. Heusler; D. Landalt; S. Trasatti, Pure Appl. Chem. 61(1989)19.
- [10] M. Fontana, "Corrosion Engineering", Mc Graw Hill Inter. Edition, New York (1987).
- [11] NACE Glossary of corrosion Terms, Materials Pro. 4(1965)79.
- [12] D. Landot, "Corrosion et chimie de la surface des matériaux" Presses polytechniques universitaires Romandes, Vol. 12, Lansanne (1997)
- [13] C. Fiaud; C. Lemaitre; N. Pibère, "Corrosion et anticorrosion" Lavoisier, Paris, (2002)
- [14] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion", Technique de l'Ingénieur. M160. (1990).
- [15] G. TrabANELLI; V. Carassiti; "Corrosion science and Technology", Plenum Press, New York (1970).
- [16] T. A. Tververton; M. P. Amor; A. Bosland. Corr. Sci. 33(1992) 1411.
- [17] H. B. Konno; S. Kobayashi; H. Takahashi; M. Nagayama, Corr. Sci. 22 (1982) 913.
- [18] C. M. A. Brett; I. A. R. Gomes; P. S. Martins, Corr. Sci. 36 (1994) 915.
- [19] J. S. Wainright; O. J. Murphy; M. R. Antonio, Corr. Sci. 33 (1992)281.
- [20] C. Breslin; G. Treacy; W. Carrol, Corr. Sci. 36 (1994) 1143.
- [21] L. A. Shalaby; K. D. Elsobhi; A. A. Addulazzim. Corr. Sci. 14(1974)637.
- [22] C. Casenane; N. Pebere; F. Dabosi. Mat. Sci. For. 192-194 (1995) 599.
- [23] M. Zheludkevich; K. Yasakai; S. Pownyqk Ferreira, Corr. Sci. 47 (2005) 3368.
- [24] A. El-Shafie; S. Abd El-Makson; A. Fouda, Corr. Sci. 46 (2004) 579.
- [25] E. Sherif; S- M. Park, Electrochim. Acta. 51 (2006) 1313.
- [26] J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; "Electrochimie, Principes, Méthodes et applications", Masson, Paris, (1983).

[28] C. Gabrielli, Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur, PE2210, 1987.