

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE de science

DEPARTEMENT de chimie

N°



DOMAINE : science de la matière

FILIERE : CHIMIE

**OPTION : MATERIAUX POUR
L'ELECTROCHIMIE.**

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Benyounes Aicha

Aouididi Sara

Intitulé

**Effet des ions chromates sur
La corrosion par piquûre d'alliage d'Aluminium-6060**

Soutenu devant le jury composé de:

S.YOUSFI	MAA	Université de M'sila.	Président
C.MOKRANI	MCA	Université de M'sila .	Rapporteur
F.NESSARK	MCB	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

Nous remercions le dieu pour sa dignités et de son aide de parcourir le chemin des études.

Nous remercions infiniment l'encadreur DR :C.Mokrani, pour son effort et pour ses précieux conseils , son orientation durant la période de travail.

*Nos remerciement les membres de jury Pr: S.Yousfi et Pr : F.Nessark
Pour avoir acceptés de juger ce travail.*

Notre profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribue notre formation.

Nous n'oublions pas à remercier tout le personnel de laboratoire d'électrochimie à l'université de M'sila.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

❖ *Nos chers parents :*

Aouididi Lakhder , Benyounes abdrafie

Bouras Hadda , Djaafar Halima (ma vie)

❖ *Nos chères frères et sœurs :*

Benyounes Mouhamedmhaya

Aouididi « Messoud , marwa , walid , chaima , wafa »

❖ *Nos grandes mères et pères :*

Hadj hafsi khayra med Bakir Aicha

Benyounes Djaafar Djaafar Houssin

Aouididi saadi Bouras Louiza

Bouras mohamed Dilmisaadia

❖ *Ma seconde mère chamsa Benyounes -NANA-*

❖ *Nos amis :*

Safia maeyouf , Soumia amari

Ismahan chatra , Hayat Barka , Ben saoucha meriem

Mouhamed amine Bouras

Chéryfa Kadi , Rofia Kadi

Rima Barka , Iman Benkouider

Ahlam Bouzid , Asma Zitouni

Sommaire

I.Introduction.....	1
---------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	2
I.1.1. Propriétés de l'aluminium et ses alliages.....	2
I.1.1.1. Propriétés physico-chimiques.....	2
I.1.1.2. Propriétés mécaniques.....	3
I.1.1.3. Propriétés électrochimiques.....	4
I.1.2. Classifications des alliages d'aluminium.....	6
I.2. La corrosion des métaux.....	7
I.2.2. Les différents types de corrosion.....	7
I.2.2.1. La corrosion uniforme.....	7
I.2.2.2. La corrosion localisé.....	7
a.La corrosion par piqure.....	7
b. La corrosion caverneuse.....	7
c. La corrosion galvanique.....	8
d. La corrosion intergranulaire.....	8
e. La corrosion sous contrainte.....	8
I.3.Protection contre la corrosion.....	8
I.3.1. Définition inhibiteur.....	8
I.3.2. Classification des inhibiteurs.....	8
I.3.2.1. Selon leur nature chimique.....	8
a- Les inhibiteurs organiques.....	8
b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	9
I.3.2.2. Selon leur mode d'action.....	9
I.3.2.3. Selon la nature électrochimique du processus	9
(a) Les inhibiteurs cathodiques.....	9
(b) Les inhibiteurs anodiques.....	9
(c) Les inhibiteurs mixtes.....	10
I.4. Synthèse bibliographique et objectifs de travail.....	10

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits utilisés.....	12
II.2. Préparation de surface.....	12
II.3. Appareillage électrochimique et électrodes.....	12
II.3.1. Montage et cellule électrochimique.....	12
II.3.2. Matériaux d'électrodes.....	13
II.3.2.1. Electrode de travail.....	13
II.3.2.2. Electrode de référence.....	13
II.3.2.3. Electrode auxiliaire.....	14
II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations.....	14
II.4.1. Potentiel libre dans le temps.....	14
II.4.2. La voltampérométrie.....	14
II.4.3. Les courbes de polarisation.....	15
II.4.3.1. Approximation exponentielle (lois de Tafel).....	16
II.4.3.2. Approximation linéaire (mesure de la résistance de polarisation).....	17
II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	17
(a) Transfert de charge.....	18
(b) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie.....	18

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	19
III.2. Comportement générale de corrosion d'Al6060.....	20
III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon.....	20
III.2.2. Courbes de polarisation de Tafel.....	21
III.2.3. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	23
III.3. Contrôle de la corrosion par piqure (effet de [Cl⁻]).....	25
III.4. Influence d'inhibiteur sur la corrosion localisée d'Al6060.....	31
Conclusion générale.....	35

Introduction

Introduction générale

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 localisée (par piqûre) dans les environnements dans lesquels ils évoluent. La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de cavités à la surface du métal qui peuvent atteindre une profondeur de l'ordre du mm mais qui généralement ne dépassent pas plusieurs dizaines à quelques centaines de μm en diamètre. Afin de limiter la dégradation des alliages d'aluminium en service, des traitements de surface sont appliqués. L'utilisation des inhibiteurs a pour objectif la modification des propriétés du milieu corrosif.

La majorité des travaux publiés sont focalisés sur l'utilisation de l'aluminium pur comme matériaux d'électrode afin de contrôler la vitesse de corrosion, l'effet des inhibiteurs ou d'une espèce ajoutée à la matrice d'aluminium. Cependant, les travaux sur les alliages utilisés dans le secteur "bâtiment" sont très limités. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler, dans ce mémoire, sur un alliage de la famille Al-Mg-Si (Al 6060) ayant importance capitale dans les applications dans l'industrie architecturale. Comme milieu corrosif nous avons choisi de travailler en milieu neutre de sulfate de sodium (0.1M) en présence et absence de chlorure de sodium avec différentes concentrations. L'effet de dichromate de potassium comme inhibiteur inorganique sur la corrosion par piqûre d'aluminium est analysé par différentes méthodes électrochimiques.

Ainsi, ce mémoire s'articule autour des trois chapitres suivants

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

Le chapitre II est réservé 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'alliage d'aluminium Al 6060.

Le chapitre III, est consacré à la présentation des résultats d'étude d'effet de dichromate de potassium (K_2CrO_7) 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, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique).

Enfin, nous avons présenté une conclusion générale 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 a été découvert en 1825. Il est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. L'aluminium est le troisième élément le plus abondant juste après le silicium et l'oxygène [1]. Sa production industrielle 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 ces alliages.

Ses nombreuses applications découlent de sa légèreté, son inaltérabilité pratique, sa bonne conductivité électrique et thermique, sa facilité de décoration et la grande résistance mécanique de certains de ses alliages [2]. Ces caractéristiques lui donnent des débouchés dans plusieurs domaines, tels que [3]:

- 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, etc.

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

I.1.1.1. Propriétés physico-chimiques

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, non toxique (le cation Al^{3+} possède une toxicité non négligeable), de masse volumique 2.698 g/cm^3 à 25°C (pour l'aluminium de pureté supérieur à 99.99%)[4]. Le Tableau I.1 donne les propriétés physico-chimiques d'aluminium pur. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 660°C et 2277°C . L'étendue du domaine liquide est responsable des bonnes propriétés de fonderie des alliages légers[4].

La valeur généralement acceptée pour la conductivité électrique de l'aluminium de pureté 99,996 % à la température ambiante est : $2,6548 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [4], soit 64.94% de celle du cuivre

[3]. A la température ambiante, la valeur de $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est admise pour la conductivité thermique de l'aluminium non allié [4].

Il a une structure cubique à faces centrées dont le paramètre de maille, à 21°C , est $4.04912 \text{ \AA}$. Cette structure est la seule forme stable dans l'état solide[4].

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium pur [4].

Propriétés d'aluminium	
Masse volumique	2698 kg /m^3
Point de fusion	660°C
Point d'ébullition	2477°C
Conductivité thermique	237 W/m.K
Coefficient de dilatation linéique	23.10^{-6}
Capacité thermique massique	900 j /mol .k
Capacité thermique molaire	$24.29 \text{ j / mol . k}$
Résistivité électrique	$2.6548 .10^{-8} \Omega.\text{m}$ a 25°C
Conductivité électrique	$37,66 \text{ } 10^6 \text{ S m}^{-1}$

L'aluminium possède une grande affinité pour l'oxygène [5] ce qui conduit généralement à la formation d'une couche mince d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) qui protège l'Al contre l'effet de l'air, de la température, de l'humidité et des attaques chimiques. L'alumine est un composé très dur mais est un mauvais conducteur d'électricité. Il présente une température de fusion élevée, légèrement supérieure à 2000°C [3].

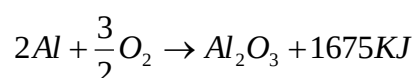
I.1.1.2. Propriétés mécaniques

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 (dureté Brinell), une charge de rupture d'environ $50 \text{ à } 60 \text{ N/mm}^2$ et un module d'élasticité de $6700 \text{ à } 6900 \text{ kg/mm}^2$ [4,6].

L'aluminium se dilate deux fois plus que le fer, son coefficient de dilatation est de $24.10^{-6} \text{ mm/}^\circ\text{C}$ 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.

I.1.1.3. Propriétés électrochimiques

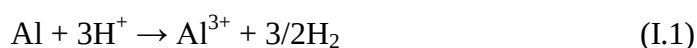
La valeur très négative du potentiel standard du couple Al^{3+}/Al ($E^\circ = -1.66\text{V/ENH}$) indique que l'aluminium est un métal très réactif. Cette forte réactivité conduit dans la plupart des milieux à la formation d'un film d'oxydation passif. Pratiquement, Le potentiel de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux à 25 °C est de l'ordre de -0.5V/ENH . Cette différence très importante 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 dès que l'aluminium entre en contact avec un oxydant (oxygène, eau). Il s'oxyde selon la réaction [5]:



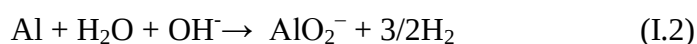
La présence de ce film continu d'aluminium rend le métal passif (formation d'une barrière) et l'isole de leur environnement. En fait, c'est lui qui "contrôle" les échanges entre le métal et son environnement.

La Figure I.1 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. L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la zone de potentiel du domaine de stabilité de l'eau. 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.1),



- ◆ Pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction (I.2) :



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 (entre 4,0 et 9,0), 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. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette

couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température) [5].

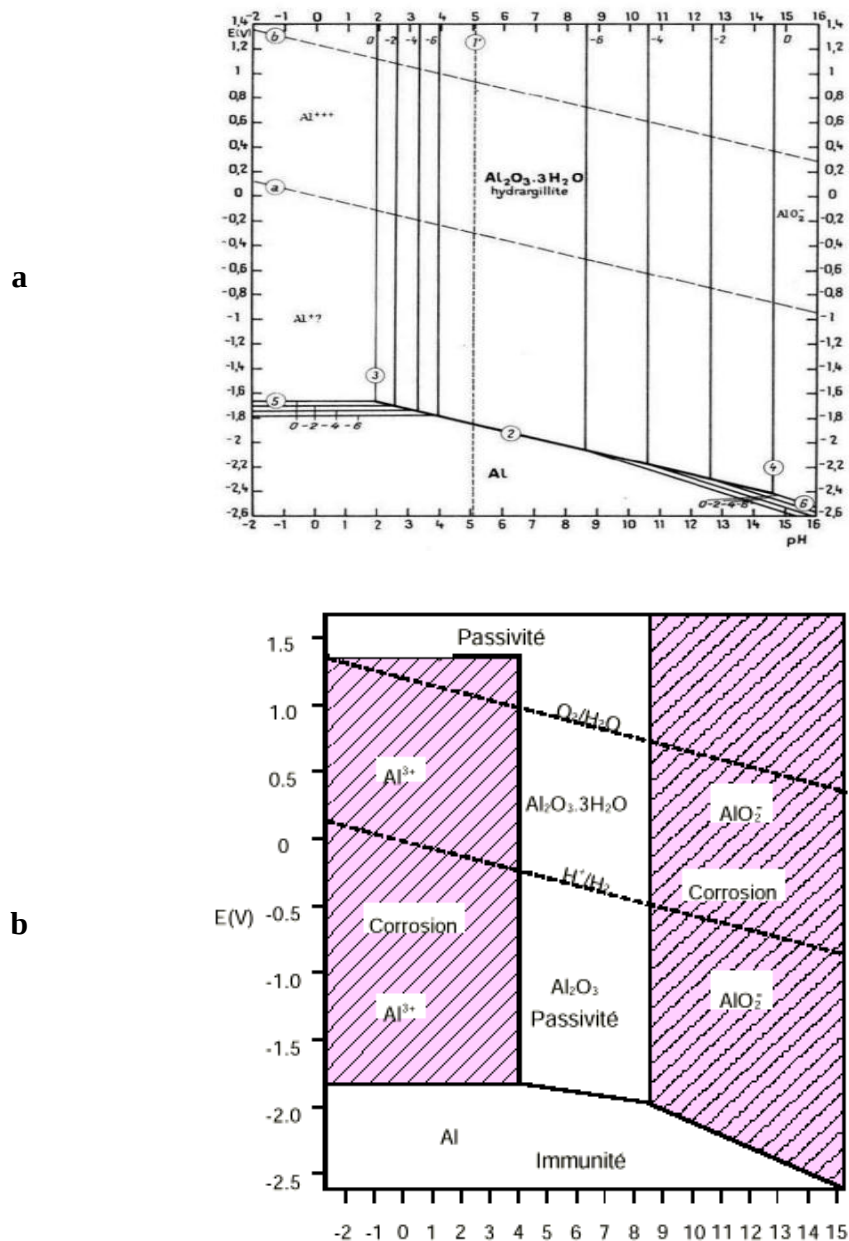


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre potentiel–pH du système aluminium–eau à 25 °C[5].

I.1.2. Classifications des alliages d'aluminium

L'aluminium est peu utilisé à l'état pur du fait de sa faible résistance mécanique. En effet, l'addition contrôlée des éléments d'alliages tels que: le cuivre, le silicium, le magnésium, le titane, le manganèse, le chrome, le zinc, le cobalt améliorent ses propriétés

mécaniques. Il forme des alliages légers, solides et facilement usinables [7]. 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 [8]:

- 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.

En fin 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.

Exemples :

- la pureté de l'alliage dans les alliages de la série 1xxx

Al 1050 = 99,5%, Al 1070 = 99,7 %, Al 1100 = 99 % Al

- Le **second chiffre** correspond aux variantes de l'alliage de base, brevetées pour des applications particulières, exemple : 7175, 7475 variantes du 7075.

I.2. La corrosion des métaux

Par définition, la corrosion des matériaux est une dégradation électrochimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. Réellement, les processus de corrosion dépendent des facteurs suivants [9]: (i) La nature et la composition du matériau, (ii) L'environnement et ses caractéristiques chimiques, (iii) la température.

I.2.2. Les différents types de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal, parmi lesquels on cite [10, 11] :

I.2.2.1. La corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides.

I.2.2.2. La corrosion localisée

a. La corrosion par piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

b. La corrosion caverneuse

Elle est due à une d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autre endroits peu accessibles à l'oxygène.

c. La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal.

d. La corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécanique fragile.

e. La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

I.3. Protection contre la corrosion

I.3.1. Définition inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [12].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion),
- morphologique (intervention dans la structure interfaciale).

I.3.1. Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon [13]:

I.3.1.1. Selon leur nature chimique

(a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement [13].

Les inhibiteurs organiques agissent par [14]:

- adsorption à la surface (cas de composés aminés et soufrés),
- neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif,
- formation d'un film protecteur à la surface du métal,

b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieux acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [13, 15].

Les inhibiteurs inorganiques peuvent agir :

- en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal,
- en formant des films protecteurs insolubles,
- en alcalinisant le milieu

I.3.1.2. Selon leur mode d'action

Ils peuvent d'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal. Le mode d'action d'un inhibiteur dépend de sa structure et de la concentration employée, de la nature et de l'état de surface du métal, du milieu corrosif, ainsi que de la température[16].

I.3.1.3. Selon la nature électrochimique du processus :

(a) 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.

(b) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [13].

(c) Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [13].

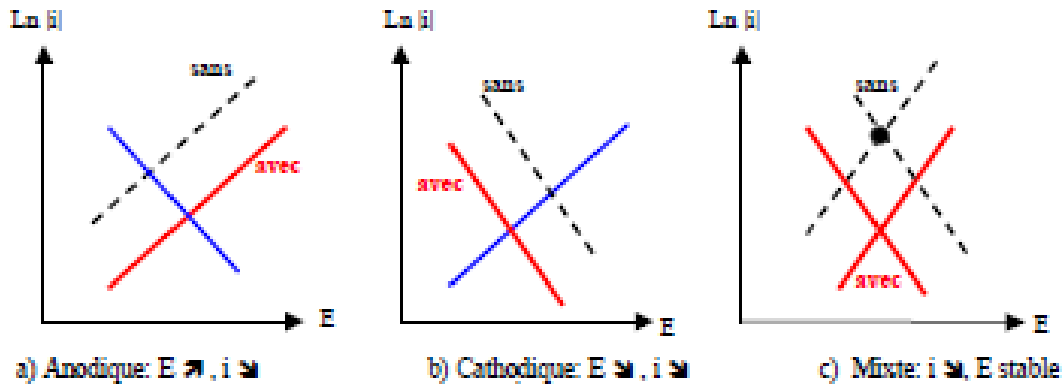


Figure I.7: Modes d'action électrochimique des inhibiteurs [13].

I.4. Synthèse bibliographique et objectifs de travail

D'une manière générale, les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates, De plus, la majorité des études ont été effectuées sur des échantillons d'aluminium pur (99.99%) [17, 18]. Récemment, les études sur l'inhibition par ions chromates ont été orientées vers l'alliage Al 2024-T3 (éléments d'addition: 4.4% Cu, 1.5% Mg, 0.6% Mn et des petites quantités de Fe et Si) [19-21]

Breslin et coll. [22] ont étudié l'efficacité de $Na_2Cr_2O_7$ sur l'aluminium dans une solution neutre contenant 0,5 M de NaCl. Ils ont montré que les ions $Cr_2O_7^{2-}$ améliorent nettement la résistance à la corrosion du matériau. Ils ont également remarqué que l'efficacité de l'inhibiteur n'est pas affectée par une diminution du pH.

Kolics et coll. [23] ont étudié l'interaction des ions CrO_4^{2-} avec les particules intermétalliques de l'alliage d'aluminium 2024 T3. Ils montrent que la présence de 0,01 M de Na_2CrO_4 en milieu neutre contenant 0,1 M de NaCl entraîne une forte et rapide adsorption des ions chromate sur toute la surface du matériau. Les 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. L'adsorption est maximale pour un pH = 2 et minimale pour un pH = 8 [23, 24].

A notre connaissance peu de travaux touchant l'étude de la corrosion et la protection contre la corrosion des alliages de la série 6000 ont été publiés. Donc, dans le présent travail, notre attention est focalisée sur l'étude de l'effet des ions chlorures comme agent corrosif et des ions de chromates comme inhibiteur sur la corrosion par piqure de l'alliage Al6060. Cette étude est menée par différentes techniques électrochimiques.

Chapitre II

Partie expérimentale

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits utilisés

Nous avons utilisés les produits chimiques suivants :

- Sulfate de sodium Na_2SO_4 (Rectapur), pureté 99%, masse molaire 142,04g/mol,
- Chlorure de sodium NaCl (Rectapur), pureté 99%, masse molaire 58,44g/mol,
- Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Biochem hemopharma), pureté 99,8%, masse molaire 294,19g/mol,

II.2. Préparation de surface

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons d'alliages d'aluminium ont été polis mécaniquement au papier SiC de granulométries successives : 800.1200, 3000 et 5000. Enfin, quelle que soit la gamme de polissage appliquée, la surface est ensuite rincée, abondamment, avec de l'eau distillée.

II.3. Appareillage électrochimique et électrodes

II.3.1. Montage et cellule électrochimique

Le montage utilisé est constitué d'un potentiostat/galvanostat (votalab PGZ 402) et d'une cellule électrochimique à trois électrodes. Le montage comprend également un PC qui permet l'enregistrement et le traitement des résultats obtenus (figure II.1).

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule à trois électrodes, une électrode de travail d'Al6060, une contre électrode en platine et électrode de référence au calomel saturé. La cellule est munie d'une double paroi pour la circulation d'eau pour travailler à température contrôlée.

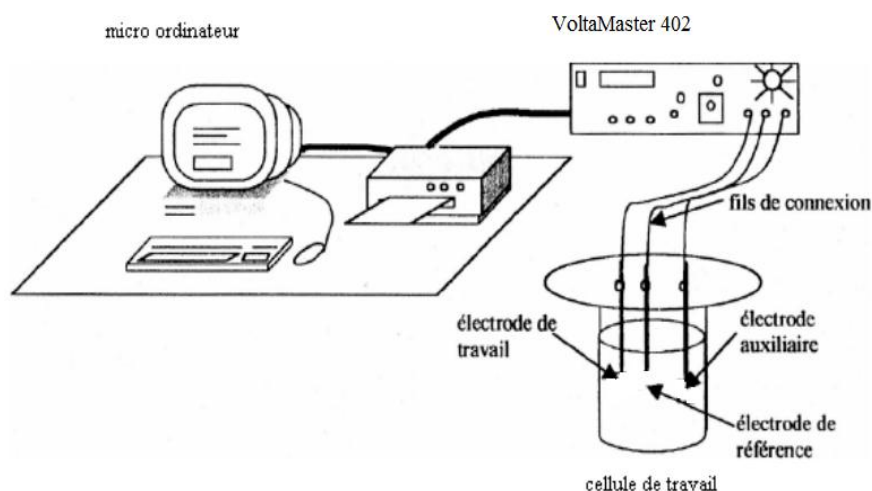


Figure II.1. Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.

II.3.2. Matériaux d'électrodes

II.3.2.1. Electrode de travail

Au cours de cette étude, nous avons utilisé une électrode de travail d'aluminium Al6060. Le tableau II.1 donne la composition chimique de l'Al6060. Les échantillons d'alliage sont usinés sous forme de cylindre et celé dans un tube verre afin d'obtenir des surfaces circulaires de section surface de 0.09616cm^2 pour Al 6060. L'alliage 6060 contenant des éléments dont les teneurs sont : 0.3% Si, et 0.66% Mg et par la présence des traces des autres éléments (Mn, Cr, Cu, Pb, Bi...).

Tableau II.1. Composition chimique de l'échantillon Al6060.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Ni	Pb	Sn	Na	Al
0,345	0,141	0,002	0,023	>0,66	0,041	0,005	0,008	0,001	0,005	0,002	0,005	Le reste

II.3.2.2. Electrode de référence

L'électrode au calomel saturé (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturé. Elle est symbolisée par $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ (solution KCl saturé). Dans les conditions normales, son potentiel est égal à 0,241V/ENH.

II.3.2.3. Electrode auxiliaire

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine.

II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations

II.4.1. Potentiel libre dans le temps

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à une électrode de référence pour un électrolyte donné, ce potentiel dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration du réactif et la température, mais aussi l'état de surface du métal. Le potentiel ouvert tend vers une valeur stationnaire après une certaine durée d'immersion du métal dans la solution électrolytique [25].

II.4.2. La voltampérométrie

Le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant i est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $I = f(E)$ obtenues sont appelées voltamogrammes. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes [26].

- La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I (figure II.2a). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée.
- La voltampérométrie cyclique (CV : cyclic voltammetry) qui est basée sur un balayage linéaire aller/retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $I = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé (figure II.2b). Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

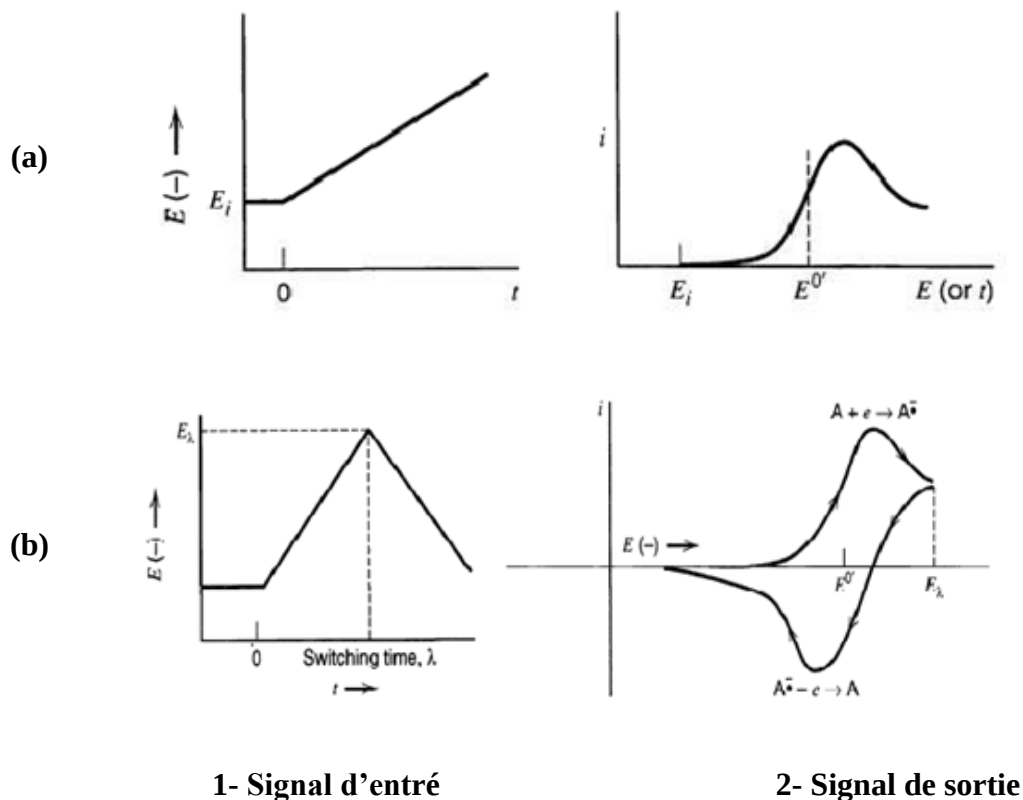


Figure II.2. Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie [26] (a) linéaire et (b) cyclique.

II.4.3. Les courbes de polarisation

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel interfacial et les densités de courant [25].

$$I = I_c + I_a$$

$$I = I_0 \left(e^{\frac{anF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} \right) \quad (II.1)$$

L'établissement ainsi que l'étude des courbes de polarisation permettent de déterminer expérimentalement les grandeurs i_0 et (n, α) pour les réactions électrochimiques contrôlées par les réactions de transfert (ou régime d'activation) car le transfert électronique est un processus activé.

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique ($I = f(E)$), consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement de manière de son état d'équilibre.

II.4.3.1. Approximation exponentielle (lois de Tafel)

Il s'agit d'une d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(\eta)$ de Butler-Volmer. Cette méthode utilise des portions de la courbe de polarisation utilisées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions η supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et η inférieurs -100 mV (domaine cathodique).

Deux cas limites peuvent être distingués [25, 26]:

- Cas1: pour des surtensions cathodiques élevées, dans ce cas on néglige le courant anodique devant le courant cathodique; $I_a \ll I_c$ et donc:

$$I = I_c = -I_0 e^{\frac{-(1-a)nF}{RT}\eta}$$

- Cas 2: pour des surtensions anodiques élevées on néglige I_c devant I_a :

$$I = I_a = I_0 e^{\frac{anF}{RT}\eta}$$

Si on représente la courbe de polarisation (Figure II.3) obtenue en coordonnées $E=f(\log i)$, l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler-Volmer.

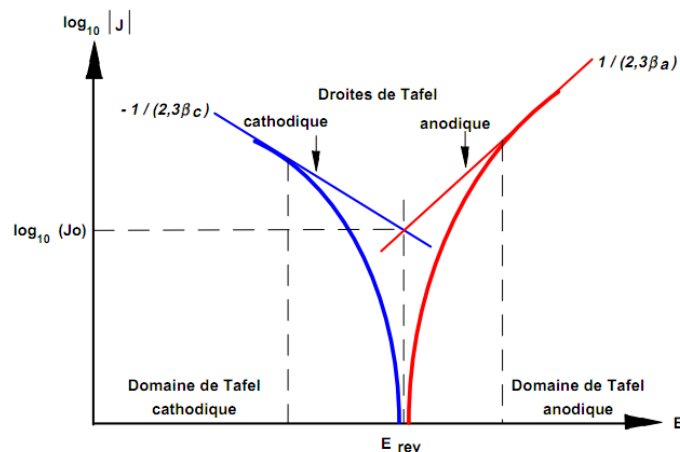


Figure II.3. Représentation graphique de droite de Tafel

Cette représentation permet de déterminer les paramètres électrochimiques comme j_{corr} , E_{corr} , b_a et b_c très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion.

II.4.3.2. Approximation linéaire (mesure de la résistance de polarisation)

Dans cette méthode une perturbation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion du système est suffisante pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre [25].

Pratiquement, nous effectuons une variation du potentiel au maximum de $\pm 20\text{mV}$ autour du potentiel de corrosion avec une faible vitesse de balayage de potentiel. Pour une approximation linéaire, pour des faibles valeurs de la surtension, on développe la forme exponentielle sous forme d'une série du 1^{er} ordre ($e^x = 1 + x$). La pente ($\Delta I / \Delta E$) de la courbe $I = f(E)$ (figure II.4) autour du potentiel de corrosion nous permet de déterminer la résistance de polarisation (R_p).

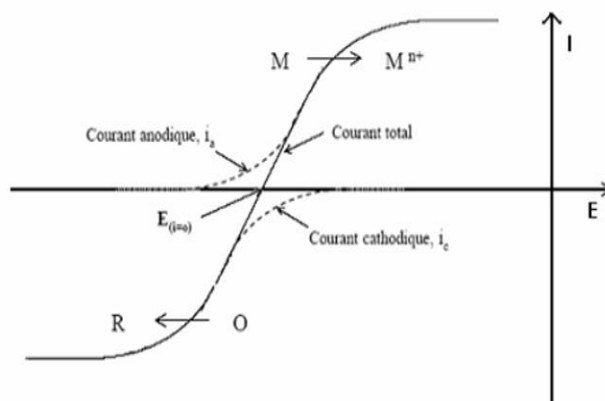


Figure II.4. Courbe de polarisation $I = f(E)$.

II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Le rôle de 'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [27].

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

(a) Transfert de charge

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.5a) [25, 27].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de R_e faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

(b) 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.5b). 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 diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t

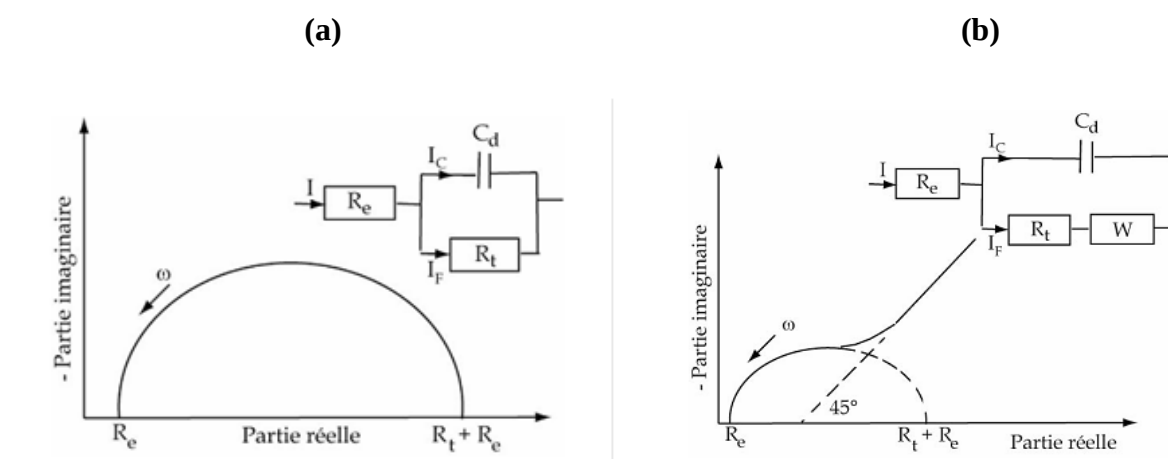


Figure II.5. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas (a) d'un processus de transfert de charge et (b) d'un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche infinie. Les circuits électriques équivalents pour chaque sont représentés également [27].

Références

Références

- [1] H. B. Gray; G.P. Haight, "Principes de chimie", Inter Editions, Paris, (1982).
- [2] R. Develay, "Aluminium et alliage d'aluminium corroyés : propriétés métalliques", Technique de l'ingénieur, M438 (1992).
- [3] M. Bernard, "Cours de chimie minérale", Dunod, Paris, (1990).
- [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", Gauthier-Villars, Paris, 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, M444, (1990).
- [9] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Elsevier, 2004.
- [10] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique 305(1987).
- [11] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caloline Richard, Martine Wery. Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique (2004).
- [12] NACE Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection, 1965, Vol. 4, n°1, 79-80.
- [13] C. Fiaud : Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [14] P. Lorbeer, W. J. Lorenz, Electrochim. Acta. 25 (1980) 375-381.
- [15] F. Mansfeld, M. W. Kending, W. J. Lorenz, J. Electrochem. Soc. 32 (1985) 290-296.
- [16] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta. 36 (1990) 301-313.
- [17] M. Kendig, R. Addison, S. Jeanjaquet, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 419.
- [18] L. Xia, R.L. McCreery, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3083.
- [19] M.A. Alodan, W.H. Smyrl, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1571.
- [20] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie, G.L. Zender, J. Electrochem Soc. 144(1997) 621.
- [21] 39. R.G. Buchheit, M.A. Martinez, L.P. Montes, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 119.
- [22] C. Breslin, G. Treacy, W. Carroll, Corros. Sci. 36 (1994) 1143.
- [23] A. Kolics, A. Besing et A. Wieckowski : J. Electrochem. Soc. 148(2001) B322.
- [24] L. Gancs, A. Besing, R. Bujak, A. Kolics, Z. Nemeth et A. Wieckowski : Electrochem. Solid-State Lett., 5(2002)B16.

- [25] J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- [26] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; “Electrochimie, Principes, Méthodes et applications“, Masson, Paris, (1983).
- [27] C. Gabrielli, Mesures d’impédances, Technique de l’ingénieur, PE2210, 1987.
- [28] E.-S. M. Sherif, A. A. Almajid, J Appl. Electrochem. 40 (2010) 1555.
- [29] Z. Zhang, S. Chen, Y. Li, S. Li, L. Wang, Corros. Sci. 51 (2009) 291.
- [30] G. S. Frankel, N. Sridhar, Materials Today, 11 (2008) 38.
- [31] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, R. C. Alkire, *Materials Chemistry*, 146 (1999) 517.
- [32] J. R. Galvele, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 464.
- [33] 7. T.A. Treverton, M.P. Amor, A. Bosland. Corros. Sci. **33** (1992) 1411
- [34] 8. H.B. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi, M. Nagayama. Corros. Sci. **22** (1982) 913
- [35] 9. C.M.A. Brett, I.A.R. Gomes, P.S. Martins. Corros. Sci. **36** (1994) 915
- [36] 10. J.S. Wainright, O.J. Murphy, M.R. Antonio. Corros. Sci. **33** (1992) 281

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ