

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 : Sciences de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

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

Par: Gherbi Khadidja

Guettouche Hassiba

Saoudi Badreddin

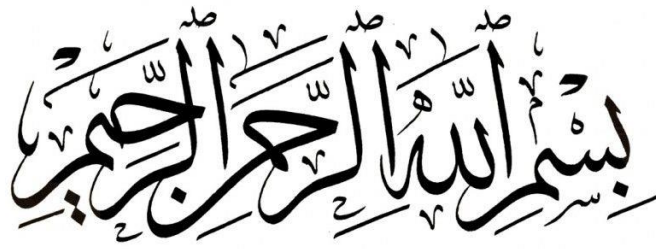
Intitulé

**Comportement électrochimique de l'alliage
d'aluminium 2017A en milieu agressif en présence
des ions chromates**

Soutenu devant le jury composé de:

Lebid Mahmoud	MC (B) Université de M'sila	Président
Berarma Khadidja	MC (B) Université de M'sila	Rapporteur
Bakour Zoulikha	MC (B) Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 / 2021



Dédicaces

*Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail
Je dédie ce modeste travail :*

A mon cher père, Abdelhafid

pour ses précieux conseils, pour son assistance et pour ces longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie, puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venus de toi.

A ma chère mère Habiba

Celle qui m'a donné la vie, à la lumière de mon âme, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, merci pour votre présence dans les moments qui m'étaient les plus difficiles.

A mes chers frères Mohammed, Ayoub, Adem et ma chère sœur meriem, que dieu vous procure santé et Bonheur durant toute votre vie.

A toute ma famille, mes amis et à tous ceux qui m'ont aidé à mettre au point ce travail.

A mon encadreur madame Berarma khadidja

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science et à tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la prospérité de l'humanité.



Khadidja.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

*Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail
Je dédie ce modeste travail :*

A mon cher père Bouzid

*pour son soutien moral ,et pour tous les sentiments d'affection et d'amour d'amitié qui
représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.*

A ma chère mère kheira

*qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, ses prière m'ont accompagné
tout le long de mes études.*

***A mes chers frères** anouar, hamza et mes chères sœurs houda,farida, sarrah qui m'ont
soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études .*

***A Mon encadreur :** madame khadidja berarma*

A tout la famille guettouche

A tout mes amies et collègues des études

*A toutes les personnes qu' ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration
pour l'laboration de ce travail*



Hassiba.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail Je dédie ce modeste travail :

A mon cher père said pour son soutien moral, et pour tous les sentiments d'affection et d'amour d'amitié qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.

A ma chère mère fatoum qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, ses prières m'ont accompagné tout le long de mes études.

A mon grand frère Mostapha

A ma sœur décédée Fouzia, que Dieu ait pitié d'elle, si Dieu le veut

A ma chère sœur naoual, pour leur bonne éducation, leur aide et leur soutien.

A mes chères sœurs, et mon cher frère daie eddine

A mon amie hassiba, et tout la famille Saoudi

A Mon encadreur : madame khadidja berarma

Merci pour tout le monde.



Badreddin

Remerciements

En tout premier lieu, Nous tenons à remercier Allah pour la volonté, la santé et la patience durant toutes ces années d'études.

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire de graduation et d'électrochimie à l'université de M'sila. Nous remercions madame **Berarma Khadidja**, Maître de Conférences à l'Université de M'sila département de chimie pour avoir encadré notre thèse, et pour avoir toujours été disponible pour discuter de nos résultats tout au long de cette thèse. . Nous le remercions pour ses nombreux conseils scientifiques et leur gentillesse ainsi que pour la qualité de ses corrections sur le manuscrit.*

*Nos remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Nous remercions ainsi **Lebid Mahmoud**, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila. et **Bakour Zoulikha**, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila. Pour leur lecture approfondie de ce manuscrit ainsi que Pradier pour avoir accepté d'examiner ces travaux.*

Nos remerciements à tous nos Professeurs, tous nos collègues, techniciens de laboratoires, camarades de classe et personnels du département de Chimie pour leurs contributions à notre réussite.

Nous remercions aussi nos parents pour le soutien inconditionnel dont ils ont fait, merci pour le soutien financier, moral, psychologique et matériel. Si je suis ici aujourd'hui, c'est grâce à vous !

Finalement, un immense merci à tous ceux qui nous ont soutenus durant ce semestre.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I: Généralité et Synthèse Bibliographique	
I.1. Alliages d'aluminium	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Les différentes séries d'alliages d'aluminium	3
I.1.3. Principales utilisations de l'aluminium et ses alliages	5
I.2. La corrosion des alliages d'aluminium	7
I.2.1. La corrosion.....	7
I.2.2. Corrosion par piqûres.....	8
I.2.3. Diagramme de Pourbaix.....	9
I.3. Protection contre de la corrosion	10
I.3.1 Protection par inhibiteurs de corrosion.....	11
I.3.2. Classes d'inhibiteurs.....	11
I.3.2.1. Par domaine d'application.....	12
Les inhibiteurs organiques.....	13
Les inhibiteur minéraux.....	13
I.3.2.2. Par réaction partielle.....	13
les inhibiteurs anodiques.....	14
les inhibiteurs cathodiques.....	14
les inhibiteurs mixtes.....	14
I.4. La corrosion et la protection des alliages d'aluminium de la série 2000	15
Chapitre II: Méthodes et Conditions expérimentales	
II.1. Produits et solvant utilisés	20
II.2. Conditions expérimentales	20
II.2.1 Cellule électrochimique.....	20
II.2.2 Electrodes	21
II.3. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique	22
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert(OCP).....	22
II.3.2. Courbes de polarisation : $i = f(E)$	23
II.3.4. La Voltampérométrie.....	25
II.3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26
II.3.5. Microscopie Optique.....	29

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1.Introduction	30
III.2.Tenue à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017A	31
III.2.1.Evolution du potentiel en circuit ouvert (OCP).....	31
III.2.2.Les courbes de polarisations.....	33
III.2.3. Analyse par Spectroscopie d'impédance électrochimique et modélisation des résultats.....	39
III.3. Influence de la durée d'immersion	41
III.3.1. L'évolution en fonction du temps du potentiel libre (OCP).....	41
III.3.2. L'évolution des courbes de polarisation en fonction du temps.....	42
III.3.3.Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion.....	45
III.4.Examen de surface à l'aide du microscope optique	46
Conclusion Générale.....	48
Références Bibliographiques.....	49
Résumé.....	55

Liste des Figures

Figure I.1 Répartition de la consommation d'aluminium	6
Figure I.2 Mécanismes de propagation d'une piqûre	9
Figure I.3 Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau	9
Figure I.4 Organigramme de classification des inhibiteurs de corrosion.....	12
Figure I.5 Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).....	14
Figure I.6 Diagrammes d'Evans montrant le du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	15
Figure II.1 Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.....	21
Figure II.2 Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$	23
Figure II.3 Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).....	24
Figure II.4 Courbes de polarisation et de tafel d'un système rédox à l'équilibre	25
Figure II.5 Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire.....	26
Figure II.6 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire.....	27
Figure III.1 L'effet des additifs sur variation du potentiel à l'abondan dans une solution de NaCl (3.5%) de l'alliage d'aluminium à différentes concentration($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,).....	32
Figure III.2 Courbes de voltamétrie linéaire pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Chromate de potassium ; Molybdate de sodium) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion $V_b = 1 \text{ mV/s}$	35
Figure III.3 Courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Chromate de potassium ; Molybdate de sodium) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion $V_b = 1 \text{ mV/s}$	38
Figure III.4 Diagrammes d'impédance de l'alliage 2017A obtenus au potentiel de corrosion en présence ou en absence de chromate de potassium et molybdate de sodium (CrO_4^{2-}) et molybdate de sodium (MoO_4^{2-}).....	40
Figure III.5 Courbes de voltamétrie linéaire d'une électrode d'alliage aluminium dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs. Effet du temps d'immersion.....	43
Figure III.6 Courbes de polarisation d'une électrode d'alliage aluminium dans un solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs. Effet du temps d'immersion	44

Figure III.7 Courbes de Variation des spectres d'impédances de l'alliage d'aluminium dans NaCl (3.5%) sans et avec CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} (5.10^{-3}M) pendant deux différents temps d'immersion.....	45
Figure III.8 Micrographies optiques de la surface d'une plaque d'alliage d'aluminium (2017A) après 7 jours d'immersion : (a,b) en milieu NaCl(3.5%), (c,d) NaCl(3.5%)+ Na_2MoO_4 (5.10^{-3}M), (e,f) NaCl(3.5% + K_2CrO_4 (5.10^{-3}M).....	47

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Principaux éléments d'alliage pour chaque famille d'alliage d'aluminium.....	4
Tableau II.1 La composition générale de l'alliage d'aluminium 2017A.....	21
Tableau III.1 Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.....	33
Tableau III.2 Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.....	37
Tableau III.3 Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs. Effet du temps d'immersion.....	41
Tableau III.4 Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion.....	42

Introduction

Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

L'aluminium n'est généralement pas utilisé pur, des éléments d'alliages y sont ajoutés en petite quantité (de 1 à 7 %) pour lui donner les propriétés désirées : propriétés mécaniques, aptitude à la mise en forme, tenue à la corrosion, soudabilité et plus particulièrement d'augmenter la résistance mécanique. Les éléments d'addition sont: le fer, le silicium, le cuivre, le magnésium, le manganèse et le zinc à des concentrations pouvant représenter jusqu'à 15% de l'alliage en poids.

Les alliages légers et ultralégers telles que l'aluminium, sont largement utilisés dans les applications technologiques et industrielles. L'aluminium et ses alliages présentent une grande variété d'applications grâce à leurs bon compromis (densité, propriétés mécaniques). En plus de la faible densité, les alliages d'aluminium ont une bonne résistance à la corrosion grâce à la couche protectrice naturelle d'oxyde qui se forme spontanément à leurs surfaces, une facilité de mise en forme et une bonne conductivité électrique. Ils sont recyclables avec la moindre énergie pour leur refusions.

La corrosion est un problème industriel important car elle peut être la cause d'accidents suite à la rupture d'une pièce ou d'une structure corrodée. D'autre part, la corrosion représente un coût économique très important.

Un regain d'intérêt pour l'étude de la corrosion localisée (par piqûre) et son inhibition dans le cas des alliages d'aluminium, a repris d'une manière intense dans les dernières décennies, à cause de l'accroissement de l'utilisation de ces alliages dans divers domaines; telles que la construction navale, l'aérospatiale, le nucléaire et l'automobile.

Il existe plusieurs techniques de protection telles que la protection par inhibiteurs. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est alors l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection contre la corrosion. En effet, l'utilisation d'inhibiteurs constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux agressifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement.

L'efficacité inhibitrice s'améliore d'autant que le mécanisme de diffusion des ions agressifs se réduit d'avantage.

Introduction Générale

Par conséquent, l'étude des phénomènes de corrosion et les moyens de protection qui permettent au moins de réduire ses effets à défaut de pouvoir complètement l'éliminer.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement à étudier le comportement électrochimiques d'alliage d'aluminium en milieux agressifs tel que l'eau de mer en présence des ions inorganiques tel que les chromates et les molybdates.

Après une introduction générale, cette thèse s'articule autour de trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux notions théoriques des phénomènes de corrosion, la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par inhibition.
- ✓ Le second chapitre consiste en la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées (Potentiel en circuit ouvert (OCP), Courbes de polarisation $I = f(E)$, la Voltampérométrie, la Microscopie Optique et les conditions expérimentales.
- ✓ Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.
- ✓ Finalement, cette thèse se termine par une conclusion générale qui résumera l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I :
Généralités et synthèse
bibliographique

Chapitre I : Généralités et synthèse bibliographique

I.1. Les Alliages d'aluminium :

I.1.1. Définition

Un alliage d'aluminium est une composition chimique où d'autres éléments sont ajoutés à l'aluminium pur afin d'améliorer ses propriétés.

La nuance de l'alliage est déterminée selon les principaux éléments additionnés à l'aluminium. Ces éléments sont généralement le cuivre, le magnésium, le silicium, le zinc, le manganèse. A côté de ceux là, d'autres éléments qu'on retrouve sous forme de trace vu leur limite de solubilité dans l'aluminium sont : le chrome, le cadmium, le bismuth, le titane, le fer, le zirconium, le cobalt, le lithium, l'étain et les terres rares.

Chaque nuance d'alliage impose un mode d'élaboration et de transformation spécial, parmi lesquels on distingue deux modes d'élaboration. Les alliages de moulage et les alliages de corroyages, ces derniers peuvent être subdivisés en deux catégories, les alliages à durcissement structural et sans durcissements structural [1,2].

I. 1.2. Les différentes séries d'alliages d'aluminium

Selon l'élément principal d'addition Les alliages d'aluminium sont classés en sept familles Les alliages sont communément désignés par un numéro à 4 chiffres dont le premier désigne la famille :

Aluminium non allié : Série **1000**

Aluminium + cuivre : Série **2000**

Aluminium + manganèse : Série **3000**

Aluminium + silicium (alliages de moulage) : Série **4000**

Aluminium + magnésium : Série **5000**

Aluminium + magnésium + silicium : Série **6000**

Aluminium + zinc + magnésium : Série **7000**

Les différentes familles d'alliage d'aluminium ainsi que leurs principaux éléments d'alliage sont présentées dans le **Tableau I.1.**

Tableau I.1 Principaux éléments d'alliage pour chaque famille d'alliage d'aluminium.

Élément d'alliage	Famille
Aucun (99.0% d'Aluminium)	1000
Cuivre	2000
Manganèse	3000
Silicium	4000
Magnésium	5000
Magnésium et silicium	6000
Zinc et cuivre	7000

Ces alliages apparaissent suivant les deux catégories [3]:

- **Alliages non trempant:** les différents niveaux de résistance sont atteints en agissant sur les phénomènes d'écrouissage et d'adoucissement par recuit ou restauration série 1000, 3000, 5000;
- **Alliages trempant (à durcissement structural):** les différents niveaux de résistance sont atteints en agissant sur les différents paramètres de la trempe structurale: série 2000, 6000, 7000

Il existe, en plus de l'aluminium non allié, quatre grandes familles d'alliages d'aluminium de fonderie, qui sont fonction des éléments d'alliages ajoutés. Ceux-ci se retrouvent soit en solution solide soit sous forme de précipités. Ces familles sont les alliages au silicium, au cuivre, au magnésium et au zinc. On distinguera les additions principales déterminantes pour les propriétés du matériau et les additions secondaires, en plus faibles quantités, qui ont une action spécifique.

✓ le silicium pour (Alliages Al/Si, Al/Si/Mg et Al/Si/Cu) confère à l'alliage d'excellentes propriétés de fonderie, telles qu'une augmentation de la coulabilité, une diminution de l'aptitude à la retassure (il se dilate à la solidification). On note aussi une augmentation de la résistance à l'usure (le silicium est très dur), de l'étanchéité des pièces, mais une diminution de l'allongement à rupture.

✓ le cuivre pour (Alliages Al/Cu) augmente les propriétés mécaniques par durcissement structural, principalement la dureté (donc l'usinabilité) et la tenue à chaud sans perte au niveau de la coulabilité mais diminue la résistance à la corrosion et augmente l'aptitude à la crique.

- ✓ le magnésium augmente la résistance à la corrosion, aux dommages, L'allongement à rupture et engendre un nouveau système durcissant après traitement thermique (Mg_2Si) mais diminue les propriétés de fonderie et d'usinabilité (les copeaux ont tendance à coller aux outils, ce qui augmente leur usure).
- ✓ le zinc très peu utilisé à cause de ses médiocres capacités en fonderie et ses faibles propriétés mécaniques, il se trouve sous forme ternaire de Al-Zn-Mg, ce qui donne un alliage à durcissement structural avec des précipités $MgZn_2$, atténue le gazage de l'alliage, améliore la coulabilité (faiblement), diminue l'allongement, augmente la tendance à la micro retassure et l'agressivité chimique de l'alliage fondu. [4]

I.1.3 .Principales utilisations de l'aluminium et ses alliages

Les principales applications actuelles de l'aluminium sont résumées ci-après [5-6].

❖ Dans le domaine de l'automobile

Sa légèreté permet de réduire la consommation et les émissions de carburant. Son utilisation réduit le bruit et les vibrations. Son absorption de l'énergie cinétique fait que, lors d'un accident, une grande partie du choc est absorbé par la structure en aluminium, et non par les occupants du véhicule. L'aluminium ne rouille pas comme l'acier. La longévité d'une pièce en aluminium est trois à quatre fois supérieure à celle de l'acier. Sur de petits véhicules, le poids de la structure en aluminium peut être jusqu'à 45% moins important qu'une structure en acier.

❖ Dans le domaine de l'aérospatiale

L'aluminium est très présent surtout du fait qu'il soit léger. Il permet d'économiser du carburant, de réduire les émissions et d'augmenter la charge utile d'un avion.

❖ Dans le domaine du transport ferroviaire

Il est utilisé pour les mêmes raisons que précédemment : son poids (sur un wagon, on économise 10 tonnes) et sa tenue à la corrosion (permet de transporter du soufre et tout autre produit corrosif). L'aluminium est 100% recyclable. Dans les secteurs du bâtiment et du transport, le taux d'aluminium récupéré et recyclé atteint 95%.

❖ Dans le domaine marin:

Des alliages d'aluminium ont été développés, et aujourd'hui, 50% des moteurs hors-bords sont faits d'alliage d'aluminium. Une coque en aluminium peut tenir plus de 30

ans sans donner de signe de fatigue. Le peu d'entretien que demande ce matériau est une raison de son utilisation dans ce domaine.

❖ **Dans le domaine de l'alimentation**

Boîtes de conserves, papier aluminium, canettes, barquettes, ustensiles de cuisine. Cependant, en cas d'ingestion importante l'aluminium peut parfois avoir des effets néfastes pour le système nerveux.

❖ **Dans le domaine de la construction**

Ininflammable, non toxique au contact, non émetteur de poussière ni de vapeur, l'aluminium idéal pour les bâtiments et les revêtements. Sa résistance à la corrosion l'exempte pratiquement d'entretien et réduit les travaux de maintenance et étend la durée de vie des constructions.

❖ **Dans le domaine de l'électricité**

Lignes aériennes, câbles électriques de distribution et de transport d'énergie électrique, Câbles d'énergie pour usage industriel. L'aluminium est en particulier adapté à cette utilisation.

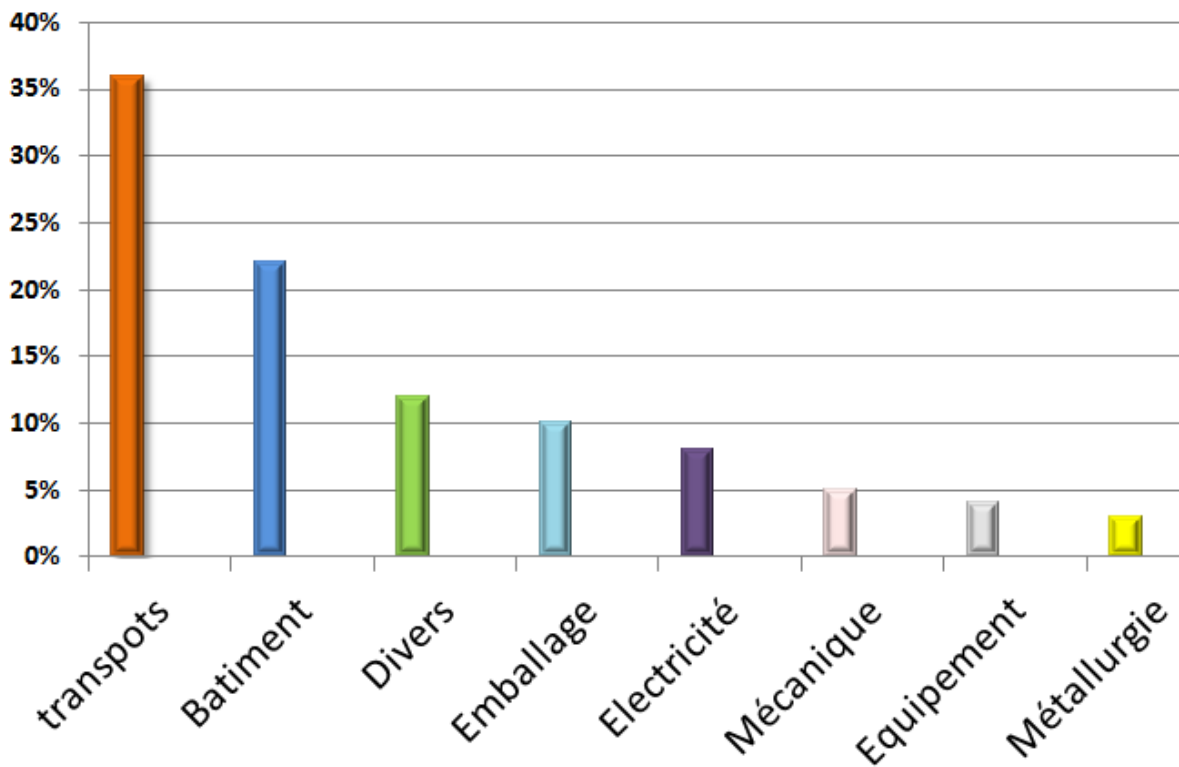


Figure I.1. Répartition de la consommation d'aluminium [6].

I.2. La corrosion des alliages d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium se manifeste selon plusieurs modes, elle dépend des propriétés intrinsèques et extrinsèques. Les propriétés intrinsèques sont essentiellement la teneur et la taille des précipités, ces dernières sont influencées par les traitements thermiques et mécaniques. Tandis que, les propriétés extrinsèques sont dues à l'environnement et au mode de sollicitation du matériau qui peut induire plusieurs modes de corrosion simultanément. [7]

I.2.1. La corrosion

Le terme corrosion provient du latin « corrodere », qui signifie ronger, attaquer. Elle résulte de l'interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement entraînant ainsi des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électrique, optiques, esthétiques, etc.

La corrosion métallique est un phénomène fondamentalement électrochimique, car le processus d'oxydation implique un transfert d'électrons à l'interface, La corrosion cause de considérables dégâts pour les sociétés industrielles, ce qui constitue une charge financière par le remplacement des pièces corrodées et l'arrêt de la production

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible ; elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate ou de tout autre sel plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi subir une détérioration de leurs propriétés [8]

Les différentes formes de la corrosion d'un métal ou d'un alliage sont:

- ✓ la corrosion uniforme
- ✓ la corrosion par piqûres
- ✓ la corrosion transcristalline
- ✓ la corrosion intercristalline
- ✓ la corrosion feuilletante
- ✓ la corrosion à la ligne d'eau
- ✓ la corrosion caverneuse
- ✓ la corrosion galvanique.

I.2.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une corrosion localisée qui se caractérise par la formation de cavités à la surface du métal, qui se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés.

Dans des solutions aqueuses contenant des halogénures, des cavités se forment à la surface de la couche d'oxyde et continuent à se propager pour former des cavités assez profondes avec le cumul des ions agressifs dans le fond des piqûres. Le processus de piqûration est marqué par plusieurs critères qui engendrent l'amorçage et la germination de piqûres métastables, la repassivation des piqûres initiées avec un potentiel inférieur au potentiel de piqûre, au delà du potentiel de piqûration la vitesse et la croissance des piqûres augmente et le phénomène est irréversible [9].

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres qui résulte d'une rupture locale du film passif.

Le mécanisme de cette corrosion par piqûres est complexe, et certains aspects ne sont pas totalement élucidés. Cependant, il apparaît clairement que ce mécanisme se décompose en deux étapes : l'amorçage puis la propagation [10,11]

➤ Amorçage

La corrosion par piqûre se développe dans des milieux contenant des chlorures. Il y a adsorption des ions Cl^- sur le film d'oxyde au niveau des défauts (inclusions, précipités...) puis les ions agressifs migrent jusqu'à l'interface métal/oxyde, ce qui provoque une rupture dans le film d'alumine et l'amorçage de la piqûre [10,11].

Beaucoup de piqûres sont très rapidement initiées mais se passivent immédiatement après leurs formation. Seule une faible proportion des piqûres amorcées va pouvoir se propager et créer des piqûres stables [12].

➤ Propagation

La propagation d'une piqûre s'explique par une suite de réactions électrochimiques, représentée sur la (**Figure I-2**). L'intérieur de la cavité agit comme une anode et l'extérieur de la cavité joue le rôle de cathode

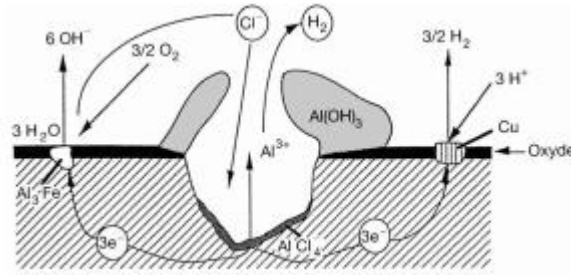


Figure (I.2): Mécanismes de propagation d’une piqûre [10].

I.2.3. Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes E-pH développés par Pourbaix [13]. Ce diagramme présente les domaines de stabilité de l’aluminium et de l’eau; Le diagramme de Pourbaix de l’aluminium est constitué de 4 domaines correspondant à trois états distincts :

- corrosion, s’il existe un produit de corrosion soluble.
- passivation, si le métal peut se recouvrir d’un oxyde ou hydroxyde insoluble.
- immunité, s’il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions est inférieure à 10^{-6} M).

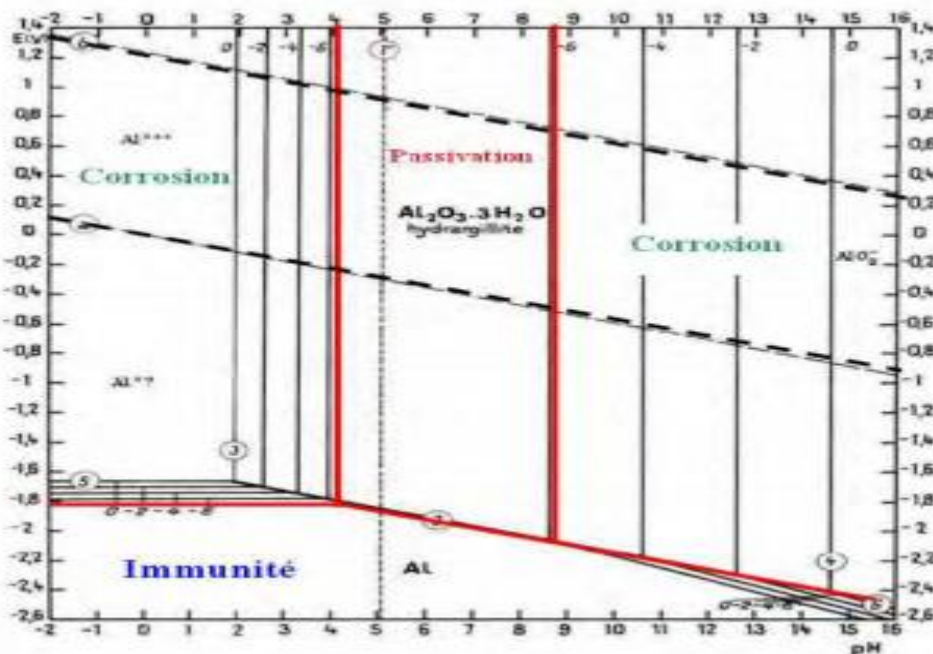


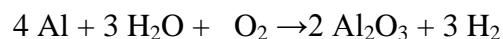
Figure (I.3) : Diagramme de Pourbaix d’aluminium dans l’eau.

A partir du diagramme d'équilibre E-pH de l'aluminium eau à 25°C (**Figure I.3**), on distingue la région où l'aluminium est en immunité (pour un potentiel inférieur à -1,8 V/SHE). Pour des valeurs de pH 9 il y a formation de l'hydroxyde d'aluminium pour des valeurs de potentiel supérieure à -1,8V/SHE pour des pH 4, la dissolution de l'oxyde s'accroît. Hayden et al. [14], ont étudié la transition des phases d'hydroxyde d'aluminium, laquelle dépend du temps d'incubation et l'accroissement du pH de la solution, la précipitation de l'hydroxyde qui est de structure amorphe pour une fraction de 2,9 de OH⁻/Al à 25°C et à 65°C. La migration des ions OH⁻ et Al(OH)₄⁻ dans la solution et à l'interface respectivement a un grand rôle sur la vitesse de dissolution de l'aluminium [15].

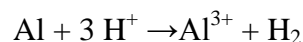
L'effet du pH et de la concentration des chlorures sur la corrosion de l'alliage AA6061, dont les résultats de la potentiodynamique montrent que la dissolution de l'alliage dans la solution alcaline à pH 12 est due à la forte concentration en ions OH⁻. L'alliage exhibe une bonne résistance à pH neutre. Le potentiel de piqûration est indépendant du pH, les valeurs de la densité de courant augmentent avec l'évolution des valeurs du pH, l'amincissement de la couche d'oxyde par les ions OH⁻ facilite la pénétration des ions Cl⁻ [16].

- La zone d'immunité correspond au domaine de stabilité de l'aluminium métallique. Cette zone ne peut pas être atteinte en solution aqueuse, ce qui signifie qu'au contact de l'eau, l'aluminium ne peut pas être sous forme métallique.

- La zone de passivité, pour des pH compris entre 3,9 et 8,6, dans laquelle l'oxyde d'aluminium est stable et se forme



- La zone de corrosion à pH < 3,9. En milieu acide, l'aluminium se dissout et forme des ions Al³⁺



- La zone de corrosion à pH > 8,6. En milieu alcalin, l'aluminium se dissout et forme des ions AlO₂⁻



I.3.La Protection contre de la corrosion

Après avoir exposé les différents modes de corrosion des alliages d'aluminium, nous allons dans ce qui suit donner brièvement un rappel sur les modes de protection qui peuvent être différents d'un environnement à un autre.

La protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après :

- prévention par une forme adaptée des pièces
- prévention par un choix judicieux des matériaux
- protection par revêtements
- protection par inhibiteurs
- protection électrochimique [17].

I.3.1 .Protection par inhibiteurs de corrosion

La prévention contre la corrosion ou les méthodes de réduction dudit phénomène de dégradation, pour cela on a recours aux méthodes de contrôle des réactions anodique et/ou cathodique, le changement des variables environnementales ou la rupture du contact électrique entre les sites anodiques et cathodique [18].

Un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [19].

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui, ajoutés à l'eau ou tout autre fluide, réduisent la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier [20]

L'ajout d'inhibiteurs à des taux faibles, dont l'efficacité inhibitrice s'améliore d'autant que le mécanisme de diffusion des ions agressifs se réduit d'avantage.

I.3.2. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant Les unes des autres de divers manières :

- La formulation des produits (inhibiteur organiques ou inorganiques)
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteur cathodiques, anodiques ou mixtes)
- les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

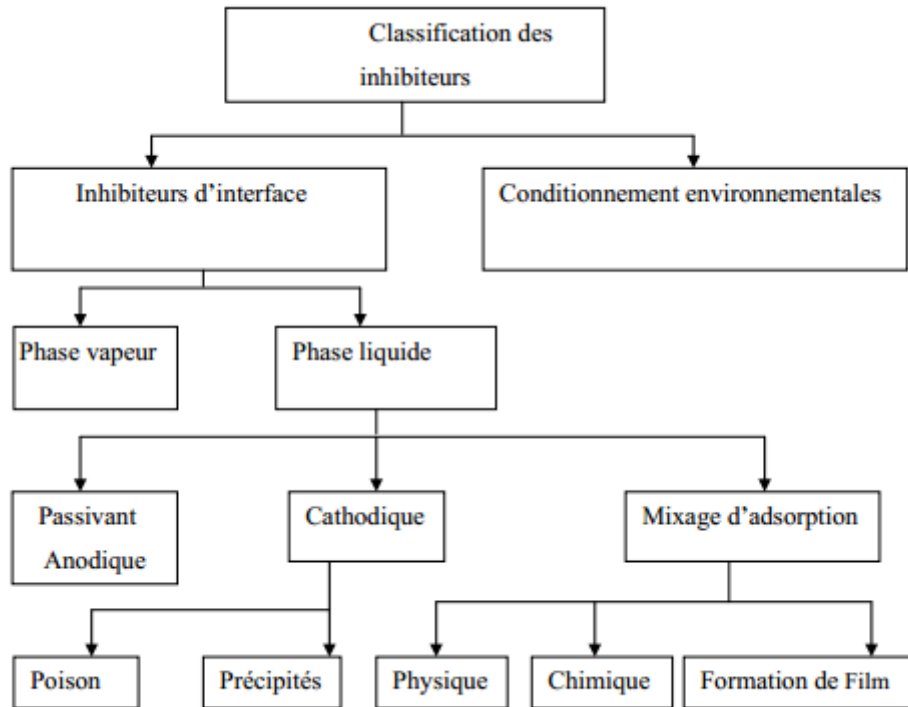


Figure (I.4) : Organigramme de classification des inhibiteurs de corrosion [18].

Le diagramme illustré sur la (Figure I.4) montre la classification du processus d'inhibition selon les fonctionnalités chimiques de l'inhibiteur

I.3.2.1. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux 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 de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants 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 [21].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

- **Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [22]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

- **Les inhibiteur minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et 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_n tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates,.. [23-26]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [27].

I.3.2.2. Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer :

- les inhibiteurs anodiques
- les inhibiteurs cathodiques
- les inhibiteurs mixtes.

Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique (**Figure I.5**), qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites

anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [28].

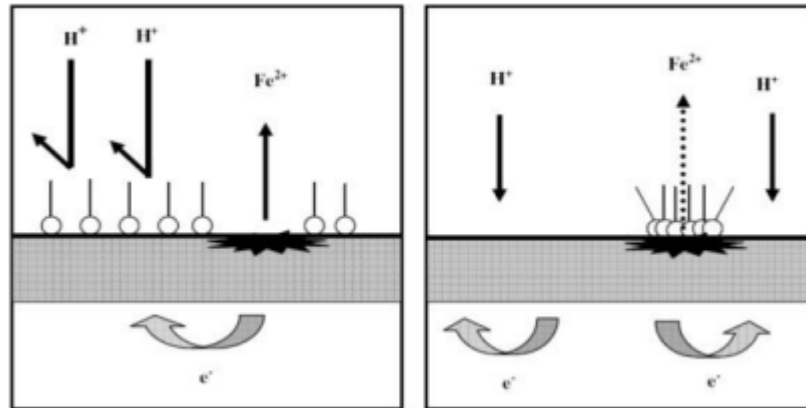


Figure (I.5): Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).

- **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

- **Les inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

- **Les Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [21]. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs

négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [29].

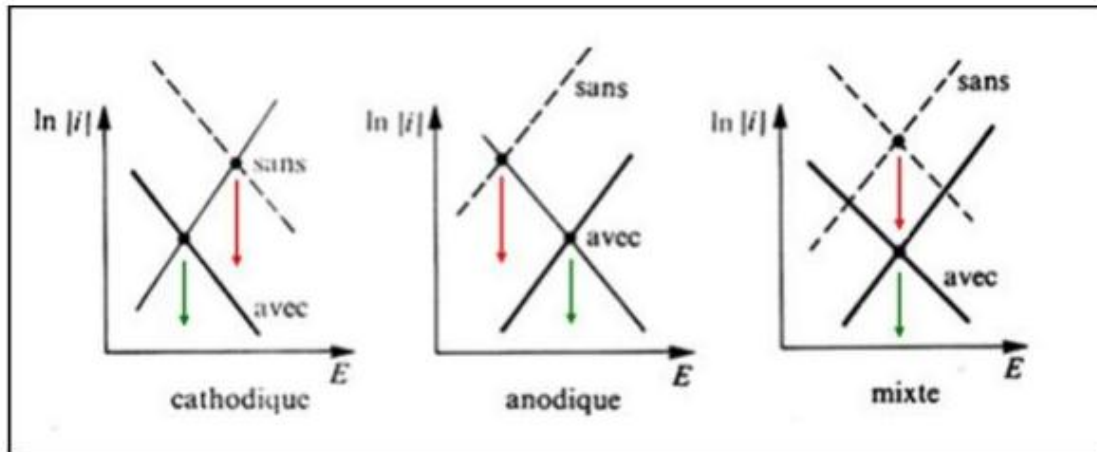


Figure (I.6) : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion en présence d'un inhibiteur de corrosion [30].

I.4. La corrosion et la protection des alliages d'aluminium de la série 2000 :

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. Les alliages qui présentent des différences de potentiels électrochimiques liées à des hétérogénéités de phases sont concernés par cette forme particulière de corrosion.

Par conséquent, la forte proportion des particules intermétalliques grossières dans les alliages de la série 2XXX est la source d'activation de nombreux couplages galvaniques.

A. Boag et coll. [31] ont également observé la présence de particules intermétalliques riches en cuivre de l'alliage de type Al_2CuMg au sein de l'alliage 2024, Ils reportent également la présence de nombreuses particules enrichies en Cu, Fe et Mn.

Par conséquent, la différence de potentiels de corrosion entre la matrice et les particules intermétalliques riches en cuivre de l'alliage Al_2CuMg mène un couplage galvanique local

où la particule sera l'anode par la présence de magnésium (qui possède un potentiel plus faible que celui de l'aluminium) [32,33] et la matrice sera la cathode. La particule subit alors une dissolution préférentielle [34,35]. Une fois la particule appauvrie en magnésium, la teneur relative en cuivre augmente [36-38]. La particule devient cette fois cathodique par rapport à la matrice environnante. Il en résulte alors une dissolution de la matrice autour des précipités.

La deuxième famille regroupe les précipités de type Al-Cu-Mn-Fe qui sont des particules riches en éléments plus nobles que la matrice d'aluminium, et qui jouent donc le rôle de cathode par rapport à la matrice. Ainsi, on observe directement la dissolution de la matrice adjacente sans corrosion du précipité [32, 39-41].

Afin d'établir la relation gouvernant les couplages galvaniques dans l'alliage, des mesures de potentiel de corrosion des différentes particules intermétalliques ont été faites .

Ainsi, le potentiel de corrosion des particules de type Al_2CuMg se situe dans la gamme de potentiels allant de -0,94 à -0,88 V/ECS dans une solution contenant des ions Cl^- [42].

A même concentration en ions chlorure, le potentiel de corrosion de la matrice d'aluminium est généralement plus élevé que celui des particules de type Al_2CuMg , avec pour valeur : -0,85 V/ECS [43] ou encore -0,82 V/ECS [42].

La propagation de la corrosion galvanique dans l'alliage 2024 entraîne une sévère dissolution de la matrice adjacente aux particules intermétalliques de type Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe. De plus, certaines études ont mis en évidence la présence d'un dépôt de cuivre localisé à la périphérie de certaines particules de type Al_2CuMg due une dissolution avancée de la matrice adjacente aux particules intermétalliques de type Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe [39].

L'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 en milieu NaCl a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles différents composés chimiques ont été utilisés. Nous citons ici ceux dont les résultats étaient plus marquants.

La protection anticorrosion de l'alliage d'aluminium A2024 dans des solutions NaCl (0,01 M) de Ce (III) et Ce (IV) de nitrates d'ammonium ont été étudiés[44].

Les résultats ont montré que les deux sels de cérium pouvaient se comporter soit comme des inhibiteurs, soit comme des activateurs du processus de corrosion, selon la variation du pH. À $pH < 3,5$, la corrosion de l'alliage est uniforme et aucune protection par les ions Ce

est enregistrées. La corrosion devient localisée (piqûres et / ou intergranulaires). A des valeurs de pH plus élevées, les deux solutions de sels exhibent un effet inhibiteur. Ce dernier dépend de la concentration du sel utilisé et la durée de l'exposition des échantillons aux milieux corrosifs. Les solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ d'une concentration de $(10^{-4} \text{ mol / L})$ montre une efficacité d'inhibition de 90% durant 144 heures d'immersion.

L'efficacité inhibitrice de sel de nitrate d'ammonium de Ce(III) est meilleure comparativement aux nitrate d'ammonium Ce (IV dans les mêmes conditions de concentration et de temps d'exposition. Les techniques analytiques superficielles SEM et EDS révèlent que les oxydes de cérium et les hydroxydes précipitent sous forme de petits îlots au niveau des zones cathodiques de la surface de l'alliage.

Une étude est menée par Hongwei Shi, et col [45] sur la protection de l'alliage l'A 2024-T3 contre la corrosion dans la solution NaCl 0,05 M par le composé cinnamate de cérium.

Les mesures de polarisation montrent que le cinnamate de cérium est nettement efficace pour ralentir le processus anodique de la corrosion de l'alliage pendant les 72 premières heures d'immersion. Le mécanisme de protection pendant la période d'immersion semble comporter deux étapes: le dépôt de cinnamate de cérium, puis l'hydrolyse d'ions cérium formant un oxyde / hydroxyde de cérium,. L'étude par spectroscopie photoélectronique aux rayons X et microanalyse par sonde électronique élucide également l'effet inhibiteur du cinnamate de cérium sur l'attaque de corrosion précoce de la seconde phase .

Un autre type de nanoréservoir d'inhibiteur de corrosion appelé HDL(Hydroxyde lamellaire à double couche) a été décrit dans de récents travaux pour la protection d'alliages d'aluminium de la série 2XXX. Ces nanoréservoirs ont une taille comprise entre 100 et 200 nm. Le principe de ces nanoréservoirs est de pouvoir libérer un inhibiteur de corrosion par échanges ioniques, cationique ou anioniques. [46-48].

Yasakau KA et col[49] ont rapporté dans leur travail les propriétés de protection contre la corrosion des systèmes multicouche constitués d'une couche de conversion LDH recouverte d'un revêtement sol-gel, appliquée sur l'alliage d'aluminium A2024 Ils ont montré des effets différents selon l'inhibiteur piégé.

L'étude microstructurale des systèmes de revêtement contenant des couches de conversion LDH (NO_3^-) a montré des réptures importants dans le revêtement sol-gel après immersion dans une solution de NaCl (0.5M). Les mesures d'impédance ont montré une faible protection des revêtements sol-gel et une haute activité de corrosion démontrés par les mesures de technique de balayage d'une électrode vibrante (SVET).

D'un autre côté, les systèmes de revêtement contenant des couches de conversion LDH ($\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$) ont démontré une microstructure claire sans micro-defauts visibles avant et après immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. en effet, les couches de conversion LDH ($\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$) sont très compatibles avec la matrice sol-gel et affichent une résistance de couche plus élevée contrairement aux LDH (NO_3^-). Les revêtements ont montré un pouvoir auto-cicatrisant et une protection active efficace contre la corrosion ce qui est démontré par l'impédance électrochimique avec l'augmentation de la résistivité ($R_{\text{interface}}$) à l'interface substrat/revêtement nanoréservoir et les études SVET.

Le mécanisme de protection contre la corrosion de A2024 par les revêtements LDH peut impliquer deux facteurs, à savoir l'élimination des anions chlorures agressifs par LDH et la libération des espèces de vanadate qui exercent une inhibition cathodique efficace de la corrosion à la surface du métal actif.

Cette étude montre qu'il est possible de combiner LDH et des revêtements sol-gel ayant des protection contre la corrosion. Ce qui permet d'ouvrir des perspectives pour le développement de nouveaux systèmes de protection anticorrosion multicouches pour les applications aérospatiales.

Les molécules organiques peuvent être une alternative de substitution. Elles doivent apporter une protection contre la corrosion similaire aux composés à base de chromates tout en respectant les normes environnementales.

Il existe de nombreux composés organiques formés à partir d'une molécule « mère » par ramification du cycle. En effet, il est toujours possible de synthétiser des composés plus complexes qui permettent d'améliorer l'efficacité inhibitrice en faisant intervenir d'autres fonctions tels que l'hydrophobisation de la surface du métal ou l'action filmante. Les triazoles sont des composés organiques composés de trois atomes d'azote tandis que le cycle des thiazoles comporte un atome d'azote et un atome de soufre. Citons par exemple le benzotriazole (BTA).

Lamaka et coll.[50] a étudié l'efficacité d'inhibition de onze composés organiques, c'est-à-dire salicylaldoxime (SAL), 2- mercaptobenzothiazole, 8-HQ, thioacétamide, acide quinaldique, a-benzoionoxime, 2- (2-hydroxyphényl) benzoxazole, dithiooxamide, cuprizone et cupferron, dans la corrosion de l'alliage d'AA 2024- Alliage d'aluminium T3 en solution NaCl 0,05 M. L'efficacité d'inhibition la plus élevée a été obtenue pour le salicylaldoxime, le 8-HQ et l'acide quinaldique. Les auteurs ont attribué l'effet d'inhibition à la passivation de zones intermétalliques, ainsi qu'à la formation d'une couche de chélate sur la surface de l'alliage. Selon les auteurs, la chimisorption et la précipitation des complexes se produisent sur la surface de l'alliage, y compris les phases S actives (celles-ci sont intermétalliques) zones, présentes dans environ 60% de toutes les inclusions intermétalliques, et sont composés d' Al_2MgCu . Ils ont montré que ces composés agissaient comme des inhibiteurs de type mixte.

D'autre part, Snihirova et coll. [51] ont également étudié l'efficacité de l'inhibition de 8-HQ, SAL et 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazolate(DMTD) , comme inhibiteurs de corrosion pour l'alliage d'aluminium AA2024-T3 dans une solution de NaCl 0,05 M, les auteurs ont conclu que 8-HQ et SAL adsorbé sur la surface en aluminium formant un film mince.

Zheludkevich et col[52]. étudié l'efficacité de l'inhibition de quatre dérivés triazole et thiazole, c'est-à-dire 1,2,4-triazole (TA), 3-amino-1,2,4-triazole (ATA), benzotriazole (BTA), et 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT), de la corrosion de l'alliage AA 2024 dans des solutions de chlorure neutre (0,05 M NaCl), en utilisant la polarisation en courant continu (CC) et les techniques EIS . Les résultats ont montré que le 2-MBT et le BTA sont les inhibiteurs les plus efficaces pour une protection à long terme de l'alliage d'aluminium 2024 dans ces conditions.

L'action du BTA réside dans l'interaction avec les particules intermétalliques riches en cuivre en formant un film de surface suffisamment stable pour bloquer la réaction des espèces agressives avec les atomes de cuivre responsables de la corrosion galvanique de l'alliage.

Chapitre II
Méthodes et Conditions
Expérimentales

Chapitre II: Méthodes et Conditions expérimentales

Ce chapitre est présenté les méthodes expérimentales électrochimiques utilisés pour étude la corrosion de l'électrode d'aluminium dans différents milieux électrolytiques par voie électrochimique. Une description du matériau, de l'électrolyte, et du montage effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur patience dans l'étude de l'élaboration.

Pour réaliser de ce travail, une série des produits chimiques et des matériaux métalliques ont été utilisés.

II.1.Produits et solvants utilisés :

- Chlorure de sodium(NaCl)
- Molybdate de sodium (Na₂MoO₄)
- Chromate de potassium (K₂CrO₄)
- Alumine (Al₂O₃)
- Acétone (CH₃COCH₃)
- Le pH de la solution est contrôlé par addition de solutions aqueuse HCl ou NaOH

Le matériau métallique: Echantillons d'Aluminium 2017A

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1 Cellule électrochimique

La cellule électrolytique est composée d'un ensemble de trois électrodes immergées dans un bêcher, et l'ensemble est plongé dans un bain marie maintenu à une température constante de 25°C à l'aide d'une régulation automatique de température.

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml **Figure(II.1)** est munie d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes et qui sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402 piloté par un microordinateur (logiciel voltamaster) qui enregistre les données.

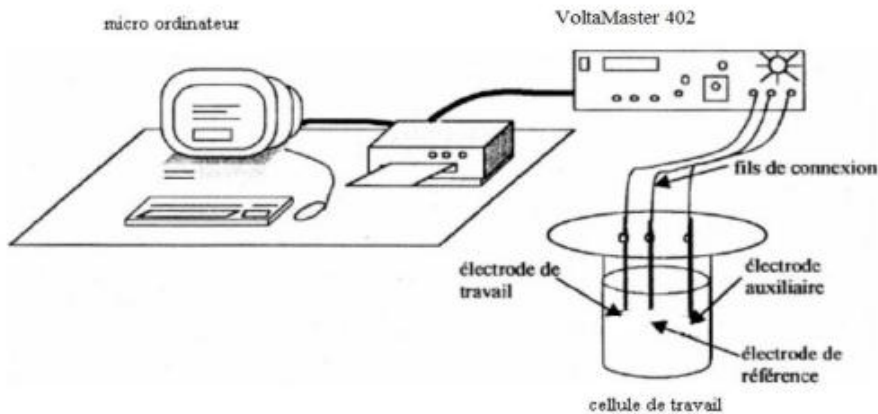


Figure (II.1) : Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.

II.2. 2 Electrodes

- **Electrode de référence (ER):** Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée une électrode au calomel saturée (ECS) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$, $E_{Hg/Hg_2Cl_2/KCl} = + 0.245 V/ENH$. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

- **Electrode auxiliaire (contre électrode):** Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet son passage elle peut être en platine. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode est d'une grande importance, celui-ci doit être supérieur ou au moins égal à 1.

- **Electrode de travail :**

Le matériau d'électrode de travail est un alliage d'aluminium 2017A avec une densité de 2,8 dont le principale élément d'alliage est le cuivre et appartient à la famille d'alliage Al-Cu (2xxx) série , se caractérisent par une résistance mécanique élevée après revenu, une bonne tenue à la chaleur, une résistance à la corrosion moins bonne que celles des alliages sans cuivre. La composition générale de l'alliage d'aluminium 2017A est présentée dans le Tableau I-2 ci-dessous

Tableau II.1 : La composition générale de l'alliage d'aluminium 2017A

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autre
0,20 à 0,80	max 0,7	3,5 à 4,5	0,40 à 1,0	0,40 à 1,0	0,1	0,25	-	Al : solde

A fin d'obtenir des résultats fiables et reproductible, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en :

- Un polissage mécanique au papier abrasif de différentes granulométries P800 et P2000, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- Un polissage avec une pâte d'aluminium après un rinçage à l'eau distillée.
- Dégraissage avec l'acétone pour éliminer les substances organiques et séchée
- Afin d'éviter une éventuelle oxydation de la surface en contact de l'air, il est souhaitable de procéder à l'immersion de celle-ci dans l'électrolyte juste après rinçage et séchage.

II.3. Techniques de caractérisation physiques et électrochimiques

II.3.1. Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel à circuit ouvert est l'une des techniques de caractérisation de la corrosion d'un matériau donné. Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion.

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [53]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique

[54, 55]. Dans le cas des métaux revêtus, la surface du métal exposée à l'électrolyte est en fonction avec la perméabilité et à l'intégrité du film à l'eau et aux ions.

Les travaux sur le potentiel de corrosion des métaux revêtus remontent à 1970 [56, 57]. Ces travaux ont montré l'importance du potentiel de corrosion et comment il se change avec le temps. Le potentiel positif indique l'absence de la corrosion et le potentiel négatif

indique sa présence. Ces mesures empiriques ont été suivies par des études très complètes par Wormwell et Brasher [58]. Ils ont noté que la forme de la courbe potentiel- temps pendant les premières heures ou les premiers jours d'immersion, donne des informations très importantes sur les propriétés barrières des revêtements.

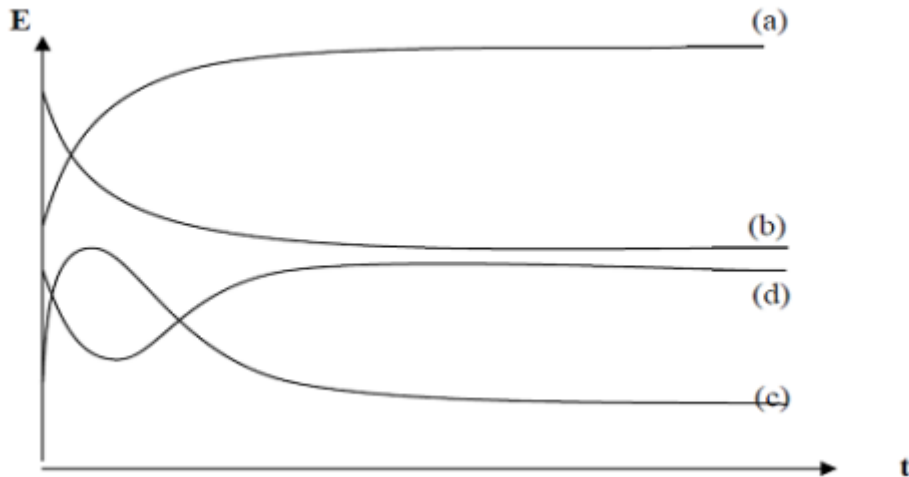


Figure (II.2): Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$ [59].

Avec:

(a): Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.

(b): Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.

(c): Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.

(d): Le métal se corrode initialement puis se passive.

II.3.2. Courbes de polarisation : $i = f(E)$

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement de manière linéaire de son état d'équilibre.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de

polarisation. Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volme, 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.

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :

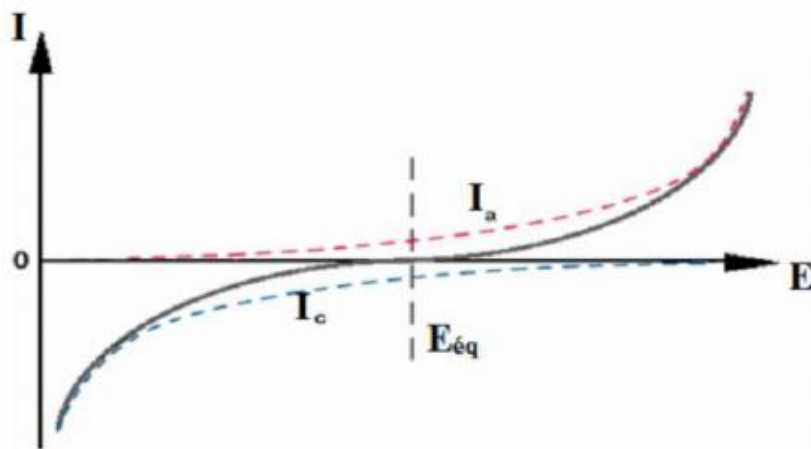


Figure (II.3): Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré. Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. **Figure (II.4).**

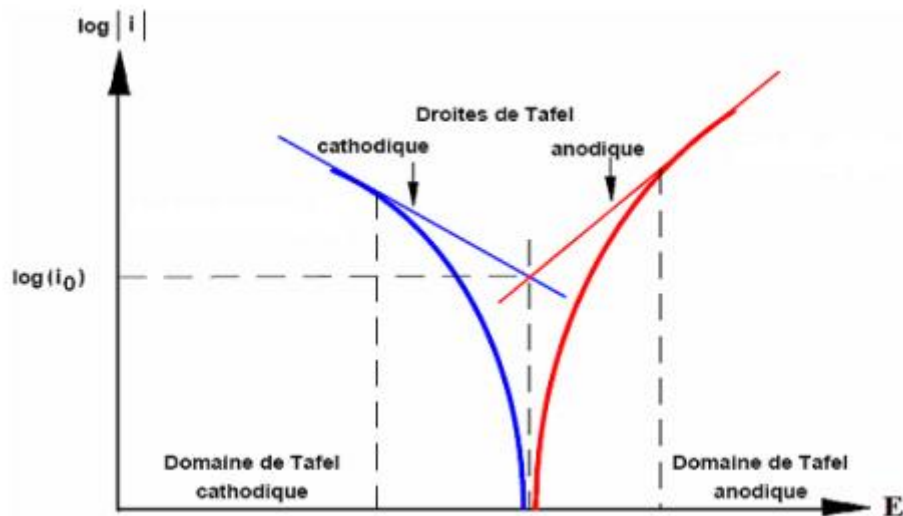


Figure (II.4) : Courbes de polarisation et de Tafel d'un système rédox à l'équilibre.

II.3.4. La Voltampérométrie

En voltamétrie, 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 voltammogrammes. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant I dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c .

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.5)** Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarization $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée [59].

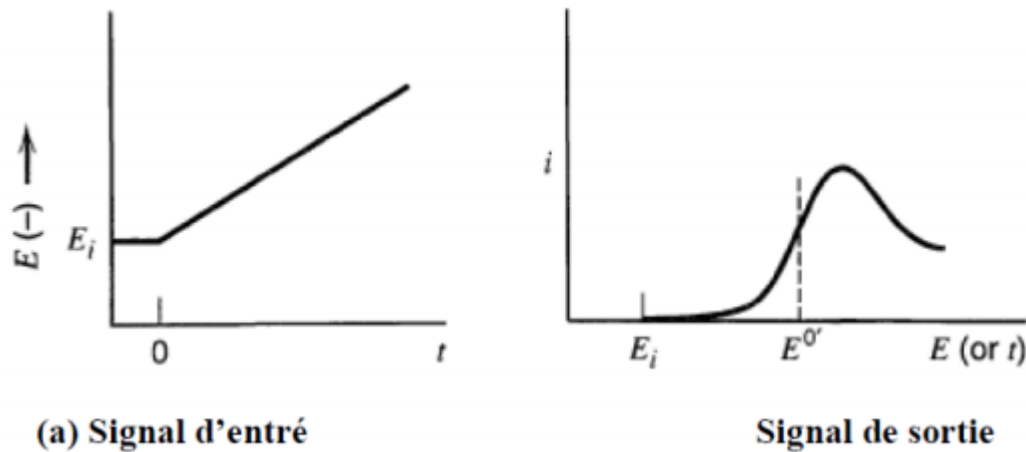


Figure (II.5): Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire

II.3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances sources de courant et sources de tension. Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . La technique d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des techniques les plus utilisées dans l'électrochimie. Dans les mesures d'impédance généralement on utilise trois électrodes dans la configuration expérimentale. Le potentiostat est utilisé pour le contrôle du potentiel entre les électrodes de travail et de référence.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence (f).

Un générateur de fréquence est nécessaire pour fournir l'excitation de signale périodique, un analyseur de fréquences des réponses ou un amplificateur. Des systèmes intégrés à l'intérieur contenant le nécessaire électronique pour connecter les mesures sur un ordinateur, ce dernier exécute un programme de calcul intégré qui coordonne avec les expériences effectuées, en parallèle l'ordinateur enregistre les données et fournit des graphiques correspondant à l'impédance complexe [60,61].

Deux modes de mesures de l'impédance, l'un potentiostatique, où l'on applique une perturbation $\Delta E(\omega)$ au potentiel d'électrode comme par exemple le potentiel E_{corr} , et on recueille la réponse en courant $I(\omega)$.

Le mode galvanostatique consiste à imposer une impulsion en courant $\Delta I(\omega)$ et on mesure la réponse en potentiel $E(\omega)$. Lors des mesures on impose de petites perturbations périodiques de 10 à 50 mV afin de perturber la surface de l'électrode et de mesurer la réponse du courant résultant à la même fréquence d'excitation.

Cette méthode permet de recueillir des informations concernant les mécanismes réactionnels au niveau de l'interface électrolyte électrode.

Ici, désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle par rapport au potentiel.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un la **figure (II.6)**.

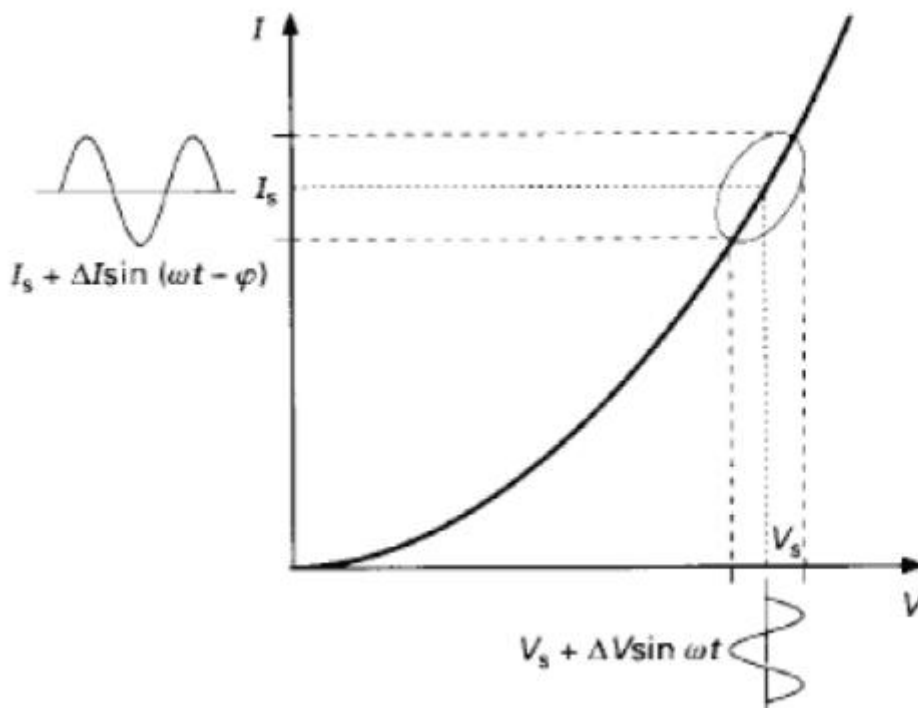


Figure (II.6) : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire [62].

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe:

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

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module et sa phase diagramme de Bode ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire diagramme de Nyquist.

La Figure (II.7.A): représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique [63,64].

La Figure (II.7.b): représente le circuit équivalent de ce système.

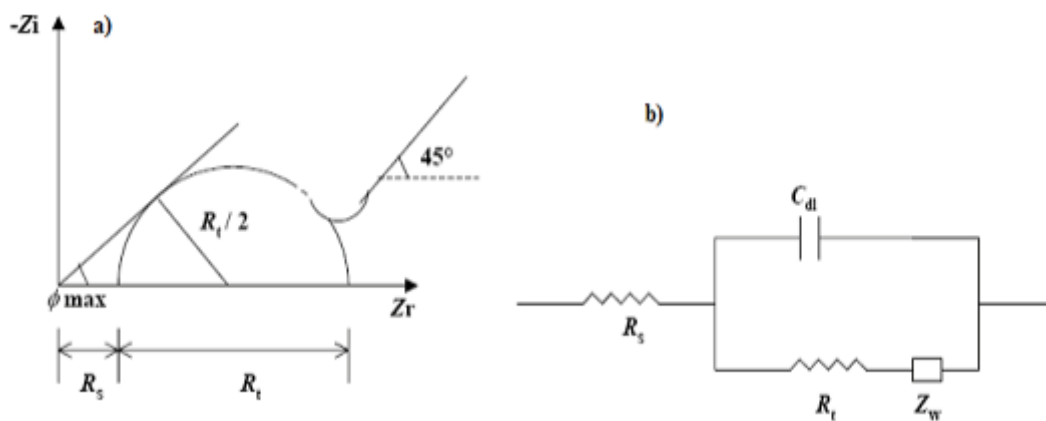


Figure (II.7). Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec C: Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_w : Impédance de Warburg.

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement Électroniques.

La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi - cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

II.3.6. Microscopie Optique

Les échantillons sont polis mécaniquement sur des disques de Carbone de Silicium (papier 180 à 1000), en utilisant une polisseuse. La finition du polissage est effectuée en utilisant une suspension d'alumine très fine .

La structure est ensuite révélée par une attaque chimique dans une solutions agressive NaCl (3.5%) sans et avec ajout de K_2CrO_4 et Na_2MoO_4 de concentration 5.10^{-3} mol/L durant 7jours.

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope optique (I Olympus BX41M) en lumière blanche. Les grossissements utilisés vont de x400 à x1000.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1.Introduction

Après avoir fait une étude bibliographique sur les alliages d'aluminium et la corrosion de ces alliages ainsi que les différentes méthodes de protection contre la corrosion dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées pour atteindre l'objectif de ce présent travail dans le chapitre II, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Le présent travail est consacré à l'étude du comportement électrochimique caractérisation vis à vis la corrosion d'une électrode en alliage d'aluminium 2017A, dans une solution corrosif NaCl (3.5%) sans et avec ajout des composés inorganiques à savoir K_2CrO_4 et Na_2MoO_4 avec deux différentes concentrations. Cette étude est effectuée par différentes méthodes électrochimiques à savoir : la voltampérométrie linéaire, l'évolution du potentiel à l'abandon (OCP), et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Une caractérisation de microscopie optique a été réalisé à fin d'examiner l'état de surface après une attaque chimique des solution étudiées.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'effet des composés inorganiques à différentes concentration sur l'électrode de travail vis-à-vis de la corrosion après un temps d'immersion fixé à 40 min. Ensuite la deuxième partie sera consacrée à la caractérisation vis à vis la corrosion de l'électrode d'alliage d'aluminium 2017A dans un milieu salin (3.5 % de NaCl) sans et avec additifs de composés inorganiques pendant deux différentes périodes d'immersion à savoir 40 minutes et 60 minutes.

III.2. Tenue à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017A:

III.2.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert (OCP)

L'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage d'aluminium en fonction du temps d'immersion dans la solution corrosive NaCl (3.5%) sans et avec différents types d'ions CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} à deux différentes concentrations (5.10^{-3} et 5.10^{-2} mol/L) (Figure III.1).

Aussitôt plongé dans la solution, le potentiel à l'abandon de l'électrode de l'alliage d'aluminium décale au premier temps, vers des potentiels plus cathodiques indiquant ainsi l'attaque de la couche d'oxyde formée sur la surface de substrat lors du transfert de l'électrode en solution. Ce potentiel augmente après quelques minutes et tend vers des valeurs plus positives. Cette variation du potentiel traduit une modification de l'interface métal/solution.

Le potentiel de l'électrode de l'alliage d'aluminium dans la solution corrosive en présence des ions chromates n'évolue quasiment plus pour les deux concentrations . La vitesse de dissolution de l'alliage devient faible et la couche de produits de corrosion atteint un état d'équilibre thermodynamique.

On remarque aussi que le potentiel à l'abandon en présence des ions chromates se stabilise à des valeurs plus positives que dans le cas de leur absence.

D'après la Figure (III.1) on remarque que l'ajout du molybdate de sodium de concentration (5.10^{-3} mol/L) et presque constant tout long de la période d'immersion et se stabilise à une valeur de qui est plus noble que dans le cas de leur absence.

L'ajout du même composé à concentration (5.10^{-2} mol/L) a un comportement non satisfaisant : le potentiel d'abandon se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps Figure (III.1).

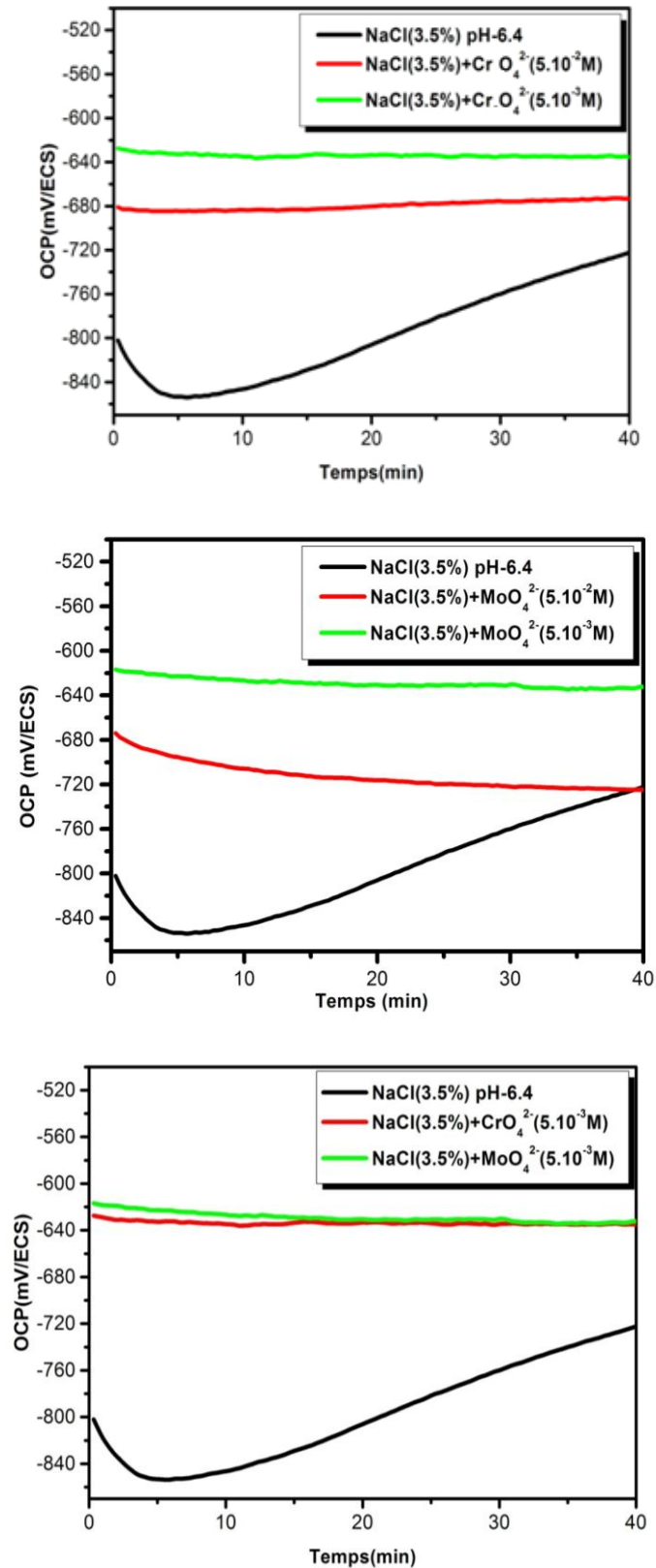


Figure (III.1) : L'effet des additifs sur la variation du potentiel à l'abandon de l'alliage d'aluminium dans une solution de NaCl (3.5%) concentrations (5.10⁻³ M , 5.10⁻² mol/L).

Tableau III.1. Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.

	Concentration	OCP (mV /ECS)
NaCl (3.5%) pH 6.4	3.5%	-722,31
Chromate de potassium	5.10^{-2} M	-673,06
	5.10^{-3} M	-635,25
Molybdate de sodium	5.10^{-2} M	-830.56
	5.10^{-3} M	-632,31

III.2.2. Les courbes de polarisations

Parce que les valeurs du potentiel à circuit ouvert ne sont pas suffisantes pour conclure dans quel milieu l'électrode de l'alliage d'aluminium a la meilleure résistance à la corrosion, nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans la même solution corrosive sans et avec additifs d'ions inorganiques pour déterminer les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel.

Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré le OCP pendant 40 min, dans un domaine de potentiel soit de +/- 600mV versus une valeur stable du potentiel (OCP). Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} .

Les courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl sans et avec addition d'ions inorganiques avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion sont regroupées dans la (**Figure III.2**).

L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels données. D'après la (**Figure III.2**), l'allure des courbes présente la représentation schématique de comportement électrochimique d'un matériau passivable.

Nous observons après l'analyse des courbes de voltamétrie linéaire une augmentation brusque du potentiel avec les valeurs de la densité de courant ce qui est dû à l'initiation et la propagation des piqûres pour tous les cas.

L'ajout de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de chromate de potassium à la solution corrosive NaCl (3.5%) diminue la densité de courant anodique de l'aluminium avec un domaine passif nettement plus étendu vis à vis de la solution NaCl seul. contrairement au chromate les ions molybdates à un effet néfaste, puisque que la densité de courant anodique augmente plus rapidement et le domaine de passivité devient plus restreint.

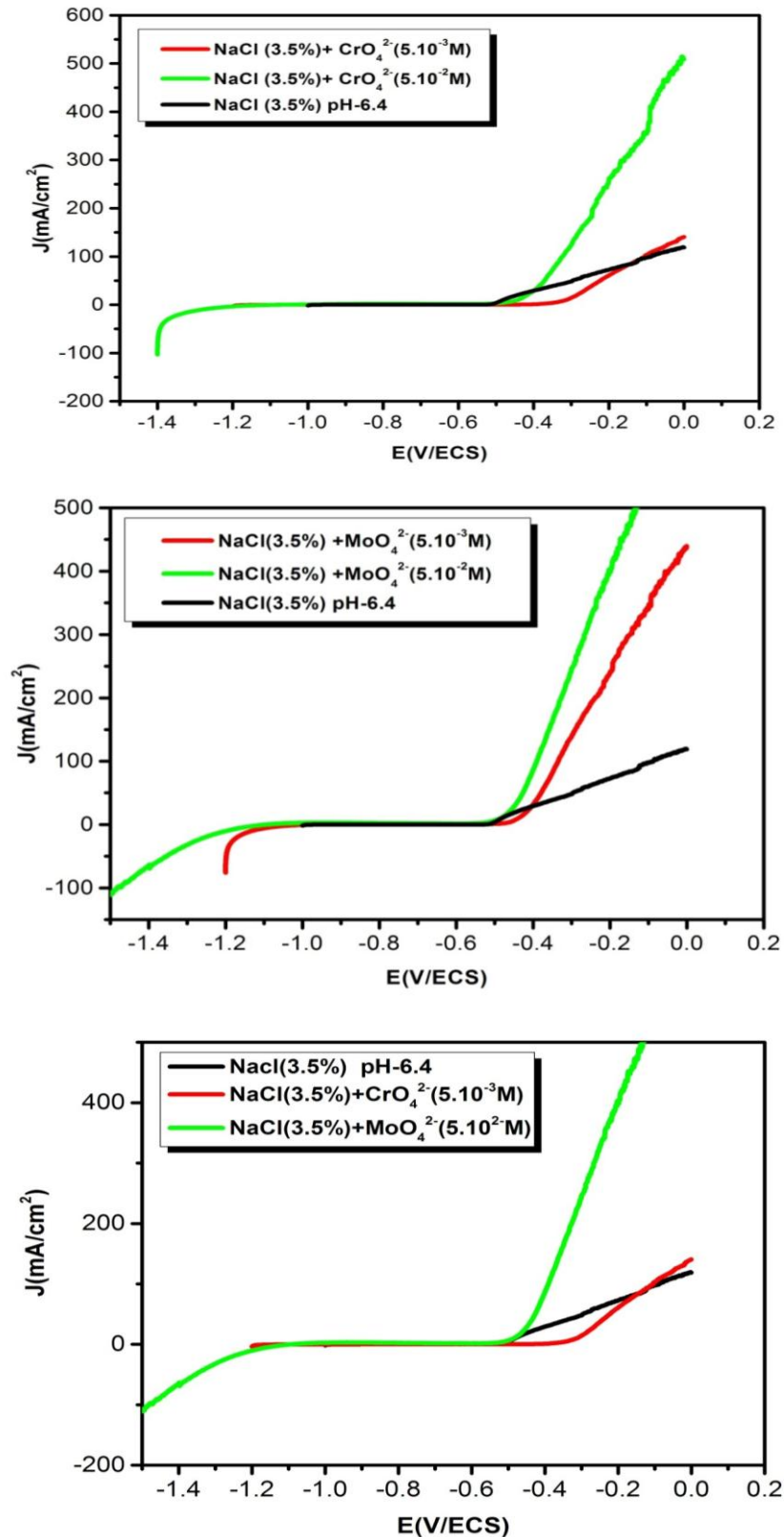


Figure III.2: Courbes de voltamétrie linéaire pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Chromate de potassium ; Molybdate de sodium) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion $V_b = 1 \text{ mV/s}$.

L'interprétation des courbes de polarisation dans la forme logarithmique par régression non-linéaire nous a permis d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion et les valeurs sont présentées dans le (**Tableau III.2**).

Les allures de ces courbes diffèrent légèrement selon la nature de l'inhibiteur utilisé.

On peut remarquer que l'ajout de des ions inorganiques de chromate et de molybdate ont déplacés le potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques pour les deux concentrations.

Les densités de courant de corrosion consignées dans le (**Tableau III.2**) montrent que dans le cas du chromate de potassium (5.10^{-3} mol/L) une diminution de densités de courant de corrosion par comparaison avec la solution de NaCl. Il peut être également observé que l'allure des courbes ne change pas .

Par contre, l'addition de molybdate de sodium à la solution de NaCl augmente la densité de courant de corrosion ainsi que la vitesse de corrosion.

Une inspection de ce tableau montre que le chromate avec une concentration 5.10^{-3} mol/L agit comme inhibiteur de corrosion. Un pouvoir de protection a été calculé à partir de la relation suivante :

$$\tau = \frac{u_0 - u}{u_0} \%$$

Avec

τ : le taux d'inhibition.

μ_0 : la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

μ : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tableau (III.2) : Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.

	Concentration	Ecorr (mV)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ba (mV)	Bc (mV)	Taux d'inhibition τ
NaCl		-832.0	0.7788	183.3	-94.3	/
Chromate de potassium	($5 \times 10^{-2}\text{M}$)	-871.6	0.4003	216.6	-103.0	48.52
	($5 \times 10^{-3}\text{M}$)	-987.1	0.0419	311.4	-120.6	94.61
Molybdate de sodium	($5 \times 10^{-2}\text{M}$)	-1095.3	1624.7	378.7	-133.6	/
	($5 \times 10^{-3}\text{M}$)	-984.4	542.9	497.6	-113.2	/

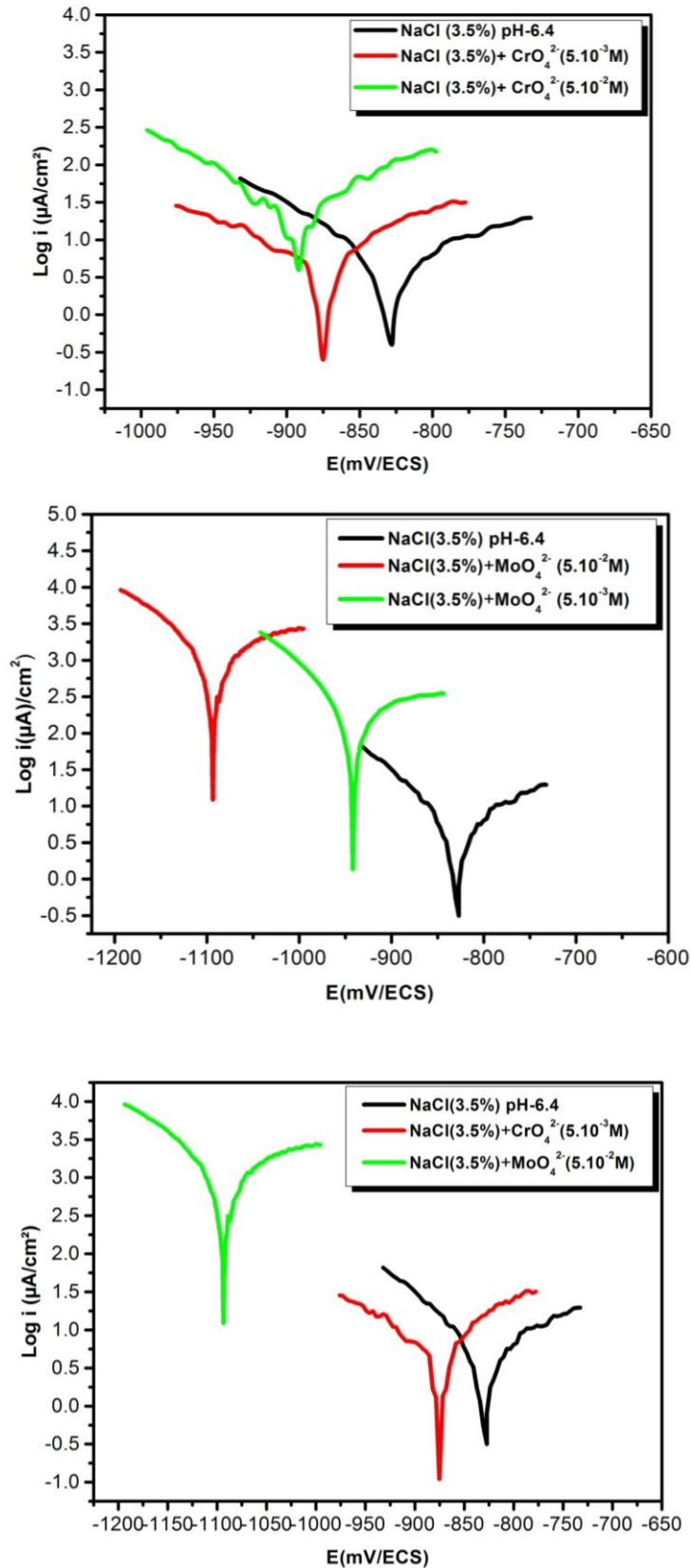


Figure (III.3) : Courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Chromate de potassium ; Molybdate de sodium) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion $V_b = 1\text{ mV/s}$.

III.2.3. Analyse par Spectroscopie d'impédance électrochimique et modélisation des résultats

L'enregistrement des spectres d'impédance électrochimique de l'alliage de l'aluminium en fonction du temps d'immersion nous permet de caractériser, plus précisément, le comportement électrochimique de la surface du métal. Les résultats des mesures SIE sont donnés dans la représentation de Nyquist après 40 min d'immersion, dans la solution de NaCl (3.5%) sans et avec les composés inorganiques K_2CrO_4 et Na_2MoO_4 , l'effet de concentration a été étudié de deux différentes concentrations (5.10^{-2} et 5.10^{-3} mol/L) (**Figure III.4**).

Un effet très net est observé pour les ions des chromates à concentration 5.10^{-3} mol/L notamment sur les boucles capacitives données par la représentation de Nyquist (**Figure III.4**). Ceci se traduit par une diminution importante de la valeur de la résistance de polarisation vue sur le diagramme de l'impédance aux basses fréquences. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par les courbes de polarisation où l'on a confirmé un effet inhibiteur des ions Chromates (5.10^{-3} mol/L) sur l'alliage de l'aluminium. L'augmentation de la résistance R_t montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile, indiquant que la résistance à la corrosion augmente favorisant ainsi une diminution de la vitesse de corrosion.

A l'inverse du chromate de potassium, l'ajout de molybdate de sodium à la solution NaCl (3.5%) conduit à une diminution de la boucle capacitive.

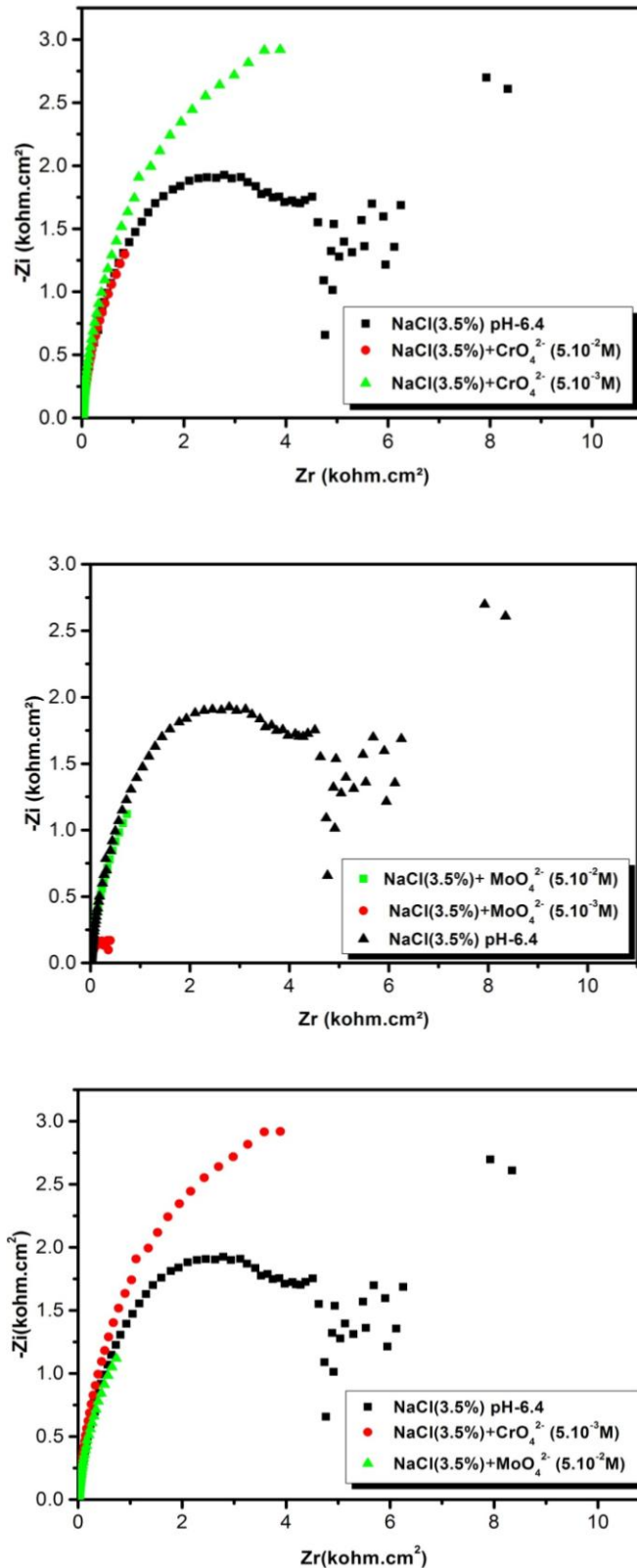


Figure (III.4) : Diagrammes d'impédance de l'alliage d'aluminium 2017A obtenus au potentiel de corrosion en présence ou en absence de chromate de potassium (CrO₄⁻²) et molybdate de sodium (MoO₄⁻²)

III.3. Influence de la durée d'immersion

Pour évaluer le comportement de la couche passive dans le cas d'une immersion prolongée, l'échantillon d'alliage a été plongé de façon discontinue durant 40 et 60 minutes dans une solution de NaCl (3.5%) sans et avec ajout des composés inorganiques K_2CrO_4 et Na_2MoO_4 à concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

III.3.1. L'évolution en fonction du temps du potentiel libre (OCP)

Nous avons étudié la sensibilité à la corrosion en fonction du temps dans les milieux NaCl (3.5%) sans et avec les additifs chromate de potassium et molybdate de sodium. Les valeurs des potentiels libres pour l'alliage d'aluminium étudié dans les différentes solutions électrolytiques aux différents temps d'immersion sont regroupées dans le **Tableau (III.3)**. D'après le Tableau le potentiel d'abandon dans les solutions de NaCl en l'absence et en présence d'additifs se déplace vers des valeurs plus négatives qui pourra être attribuée à une rupture de la couche protectrice et l'attaque de la surface métallique.

Tableau (III.3) : Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs. Effet du temps d'immersion.

	Temps d'immersion (min)	OCP (mV/ECS)
NaCl pH-6.4	40	-722,31
	60	-748,81
Chromate de potassium	40	-635,25
	60	-769,62
Molybdate de sodium	40	-632,31
	60	-772,93

III.3.2. L'évolution des courbes de polarisation en fonction du temps

D'après la (Figure III.5), on remarque que l'augmentation brusque de la densité de courant anodique avec le potentiel pour les trois solutions d'étude (NaCl seul et avec additifs) est accentuée pour les temps d'immersion les plus longs.

La forme logarithmique par régression non-linéaire des courbes de la voltammétrie linéaire nous a permis d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion et les valeurs sont présentées dans le (Tableau III.4).

De manière générale les densités de courant de corrosion augmentent avec l'augmentation de la durée de l'immersion que l'on soit ou non en présence d'additif.

Tableau (III.4): Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion.

	Temps(min)	E _{corr} (mV)	i _{corr}	B _a (mV)	B _c (mV)	Taux d'inhibition τ
NaCl	40	-832.0	0.5672	183.3	-94.3	/
	60	-1011.9	1.0642	160.3	-93.0	/
Chromate (5.10 ⁻³ M)	40	-987.1	0.0419	311.4	-120.6	94.61
	60	-1000.9	1.0183	155.0	-93.5	4.31
Molybdate (5.10 ⁻³ M)	40	-984.4	542.9	497.6	-113.2	/
	60	-933.6	909.3	148.7	-94.5	/

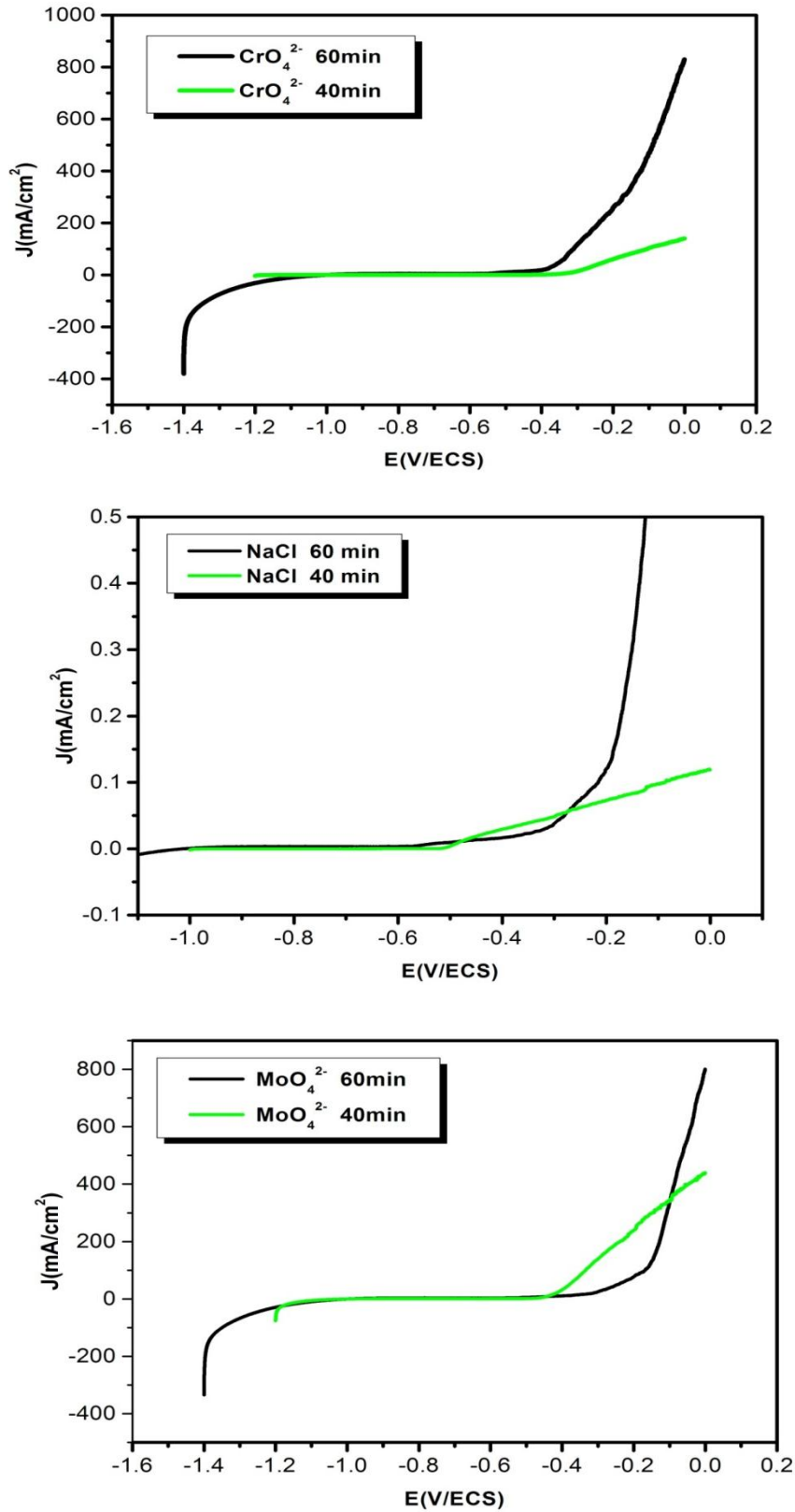


Figure III.5: Courbes de voltamétrie linéaire d’une électrode d’alliage aluminium dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d’additifs. Effet du temps d’immersion.

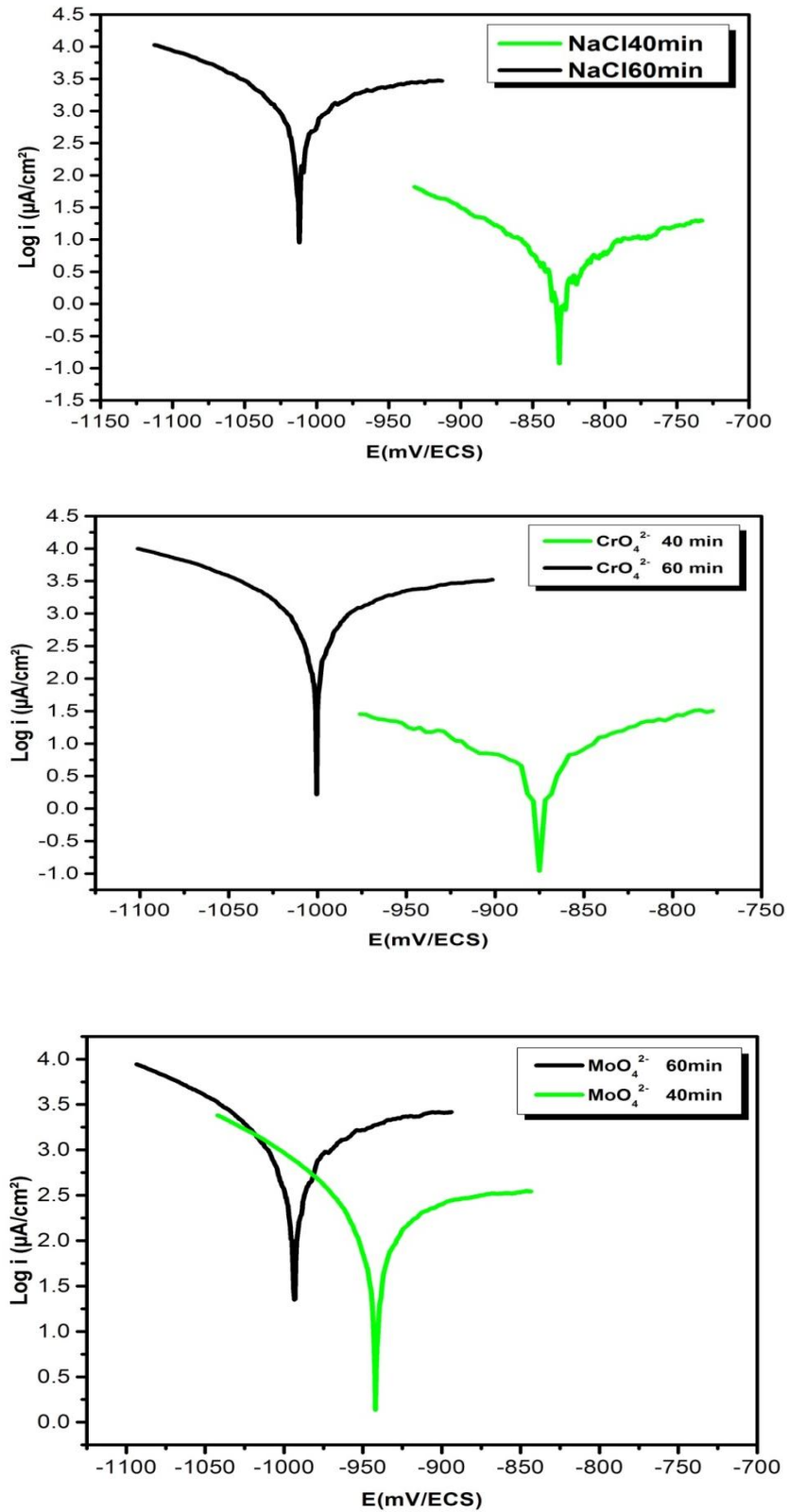


Figure (III.6) : Courbes de polarisation d’une électrode d’alliage aluminium dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d’additifs. Effet du temps d’immersion.

III.3.3. Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion

Les spectres d'impédance électrochimiques obtenus à 25°C en milieu NaCl (3.5%) sans et avec additifs chromate de potassium et molybdate de sodium de concentration ($5.10^{-3}M$) et après divers temps d'immersion montrent une diminution progressive de l'impédance, donc une diminution de la résistance totale de l'alliage d'aluminium avec l'augmentation de la durée de l'immersion.

La variation de l'impédance est beaucoup plus marquée pour le NaCl et moins significative pour le NaCl avec le chromate de potassium et molybdate de sodium.

Ces variations de résistance sont dues à l'évolution progressive des produits de corrosion à la surface de l'électrode.

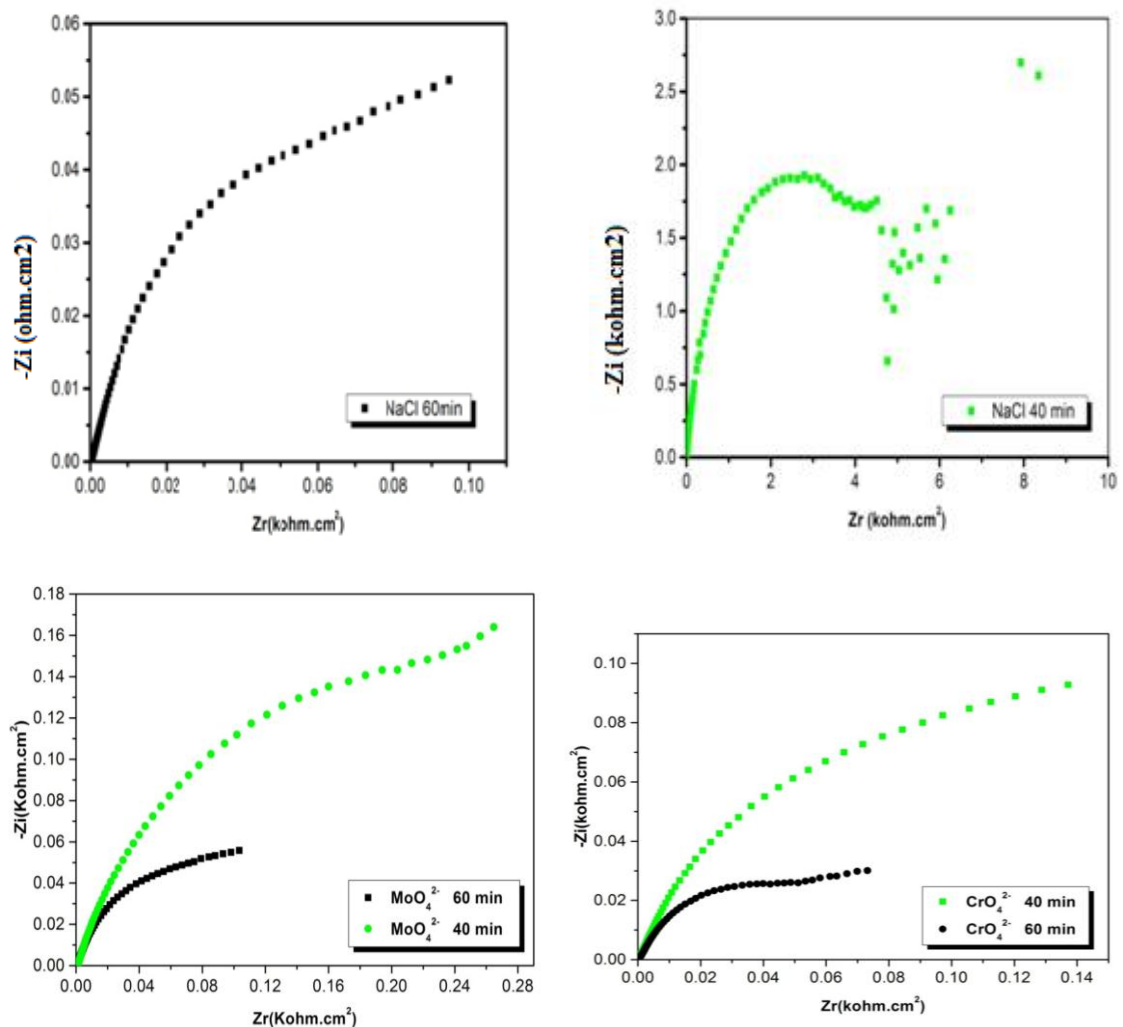


Figure (III.7) : Courbes de Variation des spectres d'impédances de l'alliage d'aluminium dans NaCl (3.5%) sans et avec CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} ($5.10^{-3}M$) pendant deux différents temps d'immersion.

III.4.Examen de surface à l'aide du microscope optique

La compréhension des phénomènes qui se produisent sur la surface de l'électrode est assez complexe, l'utilisation des techniques électrochimiques seules ne permet de rendre compte de l'aspect microstructural et morphologique et la nature des produits de corrosion formés. La complémentarité avec ces dernières se fait avec une analyse de la structure et de la surface avec des techniques microscopiques, à savoir, la microscopie électronique à balayage MEB couplée à l'EDX et la microscopie optique. Dans notre cas nous avons utilisé la microscopie optique

Les **(Figure III.8)**, illustrent les micrographies optiques après immersion de l'alliage d'aluminium dans une solution agressive de NaCl (3.5%) seul et avec des additifs tel que Na_2MoO_4 et K_2CrO_4 . Ces micrographies montrent clairement que la surface de l'alliage d'aluminium 2017A dans NaCl subit une attaque par piqûres. Les piqûres se forment au niveau des précipités et sont de tailles et de formes variables et leur nombre augmente avec le temps d'immersion.

Ce résultat confirme bien l'idée relative à la domination du phénomène de piqûration de l'alliage de l'aluminium dans NaCl provoquée par les ions chlorures nous confirmons ainsi l'agressivité du milieu considéré.

On remarque que le phénomène de piqûration est accentué particulièrement dans la solution agressive de NaCl sans et avec le molybdates de sodium.

Les micrographies optiques de la **(Figure III.8)(e.f)**, montre clairement l'effet inhibiteur de corrosion des ions chromates sur l'alliage d'aluminium 2017A dans un milieu agressive NaCl (3.5%). Ce résultat est en accord avec les résultats électrochimiques

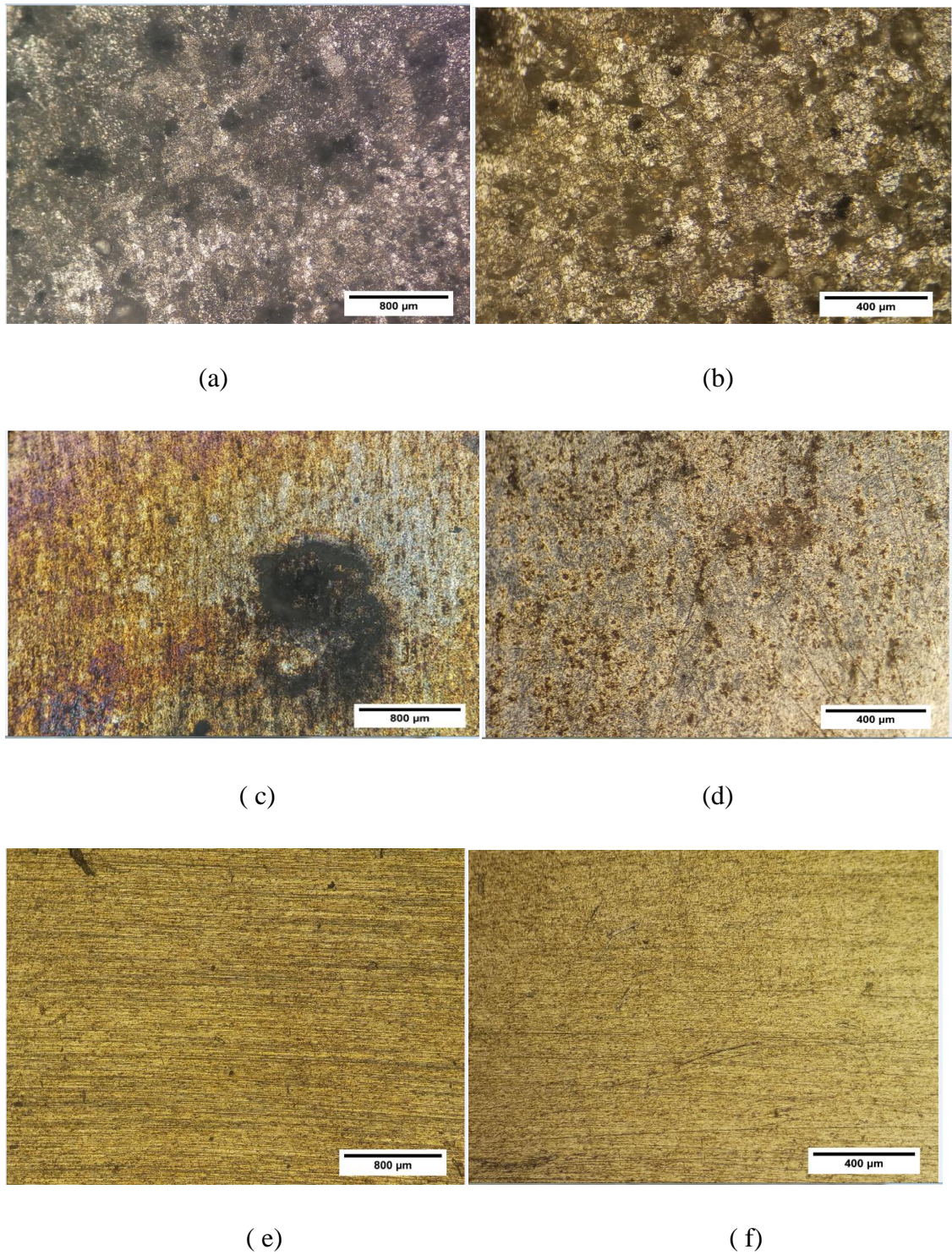


Figure (III.8) : Micrographies optiques de la surface d'une plaque d'alliage d'aluminium (2017A) après 7 jours d'immersion : (a,b) en milieu NaCl(3.5%), (c,d) NaCl(3.5%)+ Na₂MoO₄ (5.10⁻³M), (e,f) NaCl(3.5% + K₂CrO₄ (5.10⁻³M).

CONCLUSION

CONCLUSION

Sur la base des résultats et discussions ci dessus, les conclusions suivantes peuvent être énoncées :

- Dans une solution NaCl (3.5%) de pH6.4, l'alliage d'aluminium 2017A présente une mauvaise résistance à la corrosion,
- Les résultats obtenus montrent clairement que, le processus d'inhibition de la corrosion de l'électrode de l'alliage d'aluminium 2017A est meilleur pour les solutions électrolytiques NaCl 3.5% avec l'addition du chromate de potassium de concentration $5.10^{-3}M$ avec un taux d'inhibition de 94.52%.
- A l'inverse du chromate de potassium, l'ajout de molybdate de sodium à la solution NaCl (3.5%) a un effet négatif et accentue la corrosion pour les deux concentrations ($5.10^{-3}M$ et $5.10^{-2}M$).
- L'étude par spectrométrie d'impédance montre clairement l'augmentation de l'impédance de la demi boucle capacitive avec l'ajout de chromate de potassium à la solution de NaCl 3.5% et une diminution de l'impédance dans le cas du molybdate de sodium, confirmant ainsi les résultats de l'étude électrochimique.
- Dans le cas d'une immersion prolongée, la vitesse de corrosion du matériau augmente avec le temps quelque soit le milieu d'étude et le taux d'inhibition des chromates de potassium additifs diminue avec le temps d'immersion.
- Les micrographies optiques, montrent clairement l'effet inhibiteur de corrosion des ions chromates sur l'alliage d'aluminium 2017A et l'effet néfaste des ions molybdates dans un milieu agressif NaCl (3.5%). Ce résultat est en accord avec les résultats électrochimiques

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Vargel, C. (2004). Corrosion of Aluminium. Elsevier.
- [2] Yao, J. Y., Graham, D. A., Rinderer, B., & Couper, M. J. (2001). A TEM study of precipitation in Al–Mg–Si alloys. *Micron*, 32(8), 865-870.
- [3] Barralis, J., & Maeder, G. Elaboration structures–propriétés normalisation–l’aluminium et ses alliages. AFNOR-NATHAN–Précis de métallurgie–p, 129-135.
- [4] Barlas, B. (2004). Etude du comportement et de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium de fonderie (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- [5] Handbook, M. (1979). Properties and selection: nonferrous alloys and pure metals. American Society for Metals, Metals Park, OH.
- [6] Ely, M. (2016). Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [7] Bethencourt, M., Botana, F. J., Cano, M. J., Marcos, M., Sánchez-Amaya, J. M., & González-Rovira, L. (2008). Using EIS to analyse samples of Al–Mg alloy AA5083 treated by thermal activation in cerium salt baths. *Corrosion Science*, 50(5), 1376-1384.
- [8] Bénard, J., Michel, A., Philibert, J., & Talbot, J. (1969). *Métallurgie Générale*, Masson et Cie. Editeurs, Paris VI, 49-52.
- [9] Marcus, P., & Oudar, J. (2002). *J. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker. Inc. NY, 76.
- [10] Vargel, C. (2004). Corrosion of Aluminium. Elsevier
- [11] Szklarska-Smialowska, Z. (1999). Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion science*, 41(9), 1743-1767.
- [12] Pride, S. T., Scully, J. R., & Hudson, J. L. (1994). Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11), 3028.
- [13] Pourbaix, M.(1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. NACE, 307.
- [14] Rubin, A. J. (1974). Aqueous-environmental chemistry of metals. Ann Arbor Science Publishers.

Références Bibliographiques

- [15] Pyun, S. I., & Lee, W. J. (2001). The effect of prior Cl⁻ ion incorporation into native oxide film on pure aluminium in neutral chloride solution on pit initiation. *Corrosion science*, 43(2), 353-363.
- [16] Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A., & Hadji, S. (2008). Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corrosion Science*, 50(7), 1841-1847.
- [17] Landolt, D. (1993). *Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Presses universitaires et polytechniques romaines.
- [18] Treseder, R. S., Baboian, R., & Munger, C. G. (1991). *NACE Corrosion Engineer's Reference Book*, NACE International, Houston, Texas. TIC, 245834.
- [19] Norman, E. H. (1965). NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4(1), 79.
- [20] Robert, B. (2002). *Nace Corrosion Engineer's reference book*. 3ra.
- [21] Landolt, D. (2003). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Vol. 12)*. PPUR presses polytechniques.
- [22] Beranger, G., & Mazille, H. (2002). *Corrosion and anticorrosion. Industrial practice; Corrosion et anticorrosion. Pratique industrielle*.
- [23] Rozenfeld, I. L., Frolova, L. V., & Tavadze, N. N. (1981). Influence of Air-Formed Oxide Films on the Protective Properties of Inorganic Inhibitors in Neutral Media. *PROTECT. METALS.*, 16(3), 263-215.
- [24] Nathan, C. C. (1973). *Corrosion Inhibitors in Refineries and Petrochemical Plants*. *Corrosion Inhibitors (Houston, TX: NACE, 1973)*, 45-60.
- [25] Koudelka, M., Sanchez, J., & Augustyński, J. (1982). On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(6), 1186.
- [26] Nancollas, G. H. (1983). Phosphate precipitation in corrosion protection: Reaction mechanisms. *Corrosion*, 39(3), 77-82.

Références Bibliographiques

- [27] Locquet, S., Lagrenée, M., Bonnans, J., & Bentiss, F. (2002). Observing a frozen ferromagnetic moment at the ferromagnet/antiferromagnet interface of an exchange bias system. Patent Wo, 10179.
- [28] Bounoughaz, M. (1995). les Inhibiteurs de Corrosion. Crd/Sh/Calor, 34-38.
- [29] Landoct, D. (1993). Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux. Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp188-200. ISBN2-88074-245-5.
- [30] Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- [31] Boag, A. E. H. A., Hughes, A. E., Wilson, N. C., Torpy, A., MacRae, C. M., Glenn, A. M., & Muster, T. H. (2009). How complex is the microstructure of AA2024-T3?. Corrosion Science, 51(8), 1565-1568.
- [32] Boag, A., Hughes, A. E., Glenn, A. M., Muster, T. H., & McCulloch, D. (2011). Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. Corrosion Science, 53(1), 17-26.
- [33] Birbilis, N., & Buchheit, R. G. (2005). Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion. Journal of the Electrochemical Society, 152(4), B140.
- [34] Hashimoto, T., Zhang, X., Zhou, X., Skeldon, P., Haigh, S. J., & Thompson, G. E. (2016). Investigation of dealloying of S phase (Al₂CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging. Corrosion Science, 103, 157-164.
- [35] Vukmirovic, M. B., Dimitrov, N., & Sieradzki, K. (2002). Dealloying and corrosion of Al alloy 2024 T 3. Journal of the Electrochemical Society, 149(9), B428.
- [36] Verdalet-Guardiola, X., Bonino, J. P., Duluard, S., Fori, B., & Blanc, C. (2018). Influence of the alloy microstructure and surface state on the protective properties of trivalent

Références Bibliographiques

chromium coatings grown on a 2024 aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 344, 276-287.

[37] Saillard, R., Viguier, B., Odemer, G., Pugliara, A., Fori, B., & Blanc, C. (2018). Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer. *Corrosion Science*, 142, 119-132.

[38] Wint, N., Barrett, Z. S., Williams, G., & McMurray, H. N. (2019). The study of AA2024 de-alloying using luminol electrogenerated chemiluminescence imaging. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(11), C3417.

[39] Chen, G. S., Gao, M., & Wei, R. P. (1996). Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. *corrosion*, 52(1), 8-15.

[40] Suter, T., & Alkire, R. C. (2001). Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(1), B36.

[41] Buchheit, R. G., & Boger, R. K. (2001, March). Cu redistribution and surface enrichment due to dissolution of Al-Cu alloys. In *CORROSION/2001 Research Topical Symposium—Localized Corrosion* (pp. 265-292).

[42] Hughes, A. E., Parvizi, R., & Forsyth, M. (2015). Microstructure and corrosion of AA2024. *Corrosion Reviews*, 33(1-2), 1-30.

[43] Li, J. F., Ziqiao, Z., Na, J., & Chengyu, T. (2005). Localized corrosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S (Al₂CuMg) and θ' (Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Materials Chemistry and Physics*, 91(2-3), 325-329.

[44] Matter, E. A., Kozhukharov, S., Machkova, M., & Kozhukharov, V. (2012). Comparison between the inhibition efficiencies of Ce (III) and Ce (IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration. *Corrosion Science*, 62, 22-33.

[45] Shi, H., Han, E. H., & Liu, F. (2011). Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 in 0.05 M NaCl by cerium cinnamate. *corrosion science*, 53(7), 2374-2384.

Références Bibliographiques

- [46] Tedim, J., Zheludkevich, M. L., Salak, A. N., Lisenkov, A., & Ferreira, M. G. S. (2011). Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15464-15470.
- [47] Zheludkevich, M. L., Poznyak, S. K., Rodrigues, L. M., Raps, D., Hack, T., Dick, L. F., ... & Ferreira, M. G. S. (2010). Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 52(2), 602-611.
- [48] Montemor, M. F., Snihirova, D. V., Taryba, M. G., Lamaka, S. V., Kartsonakis, I. A., Balaskas, A. C., ... & Ferreira, M. G. S. (2012). Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. *Electrochimica Acta*, 60, 31-40.
- [49] Yasakau, K. A., Kuznetsova, A., Kallip, S., Starykevich, M., Tedim, J., Ferreira, M. G. S., & Zheludkevich, M. L. (2018). A novel bilayer system comprising LDH conversion layer and sol-gel coating for active corrosion protection of AA2024. *Corrosion Science*, 143, 299-313.
- [50] Lamaka, S. V., Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Montemor, M. F., & Ferreira, M. G. (2007). High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, 52(25), 7231-7247.
- [51] Snihirova, D., Lamaka, S. V., Taheri, P., Mol, J. M. C., & Montemor, M. F. (2016). Comparison of the synergistic effects of inhibitor mixtures tailored for enhanced corrosion protection of bare and coated AA2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, 303, 342-351.
- [52] Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Poznyak, S. K., & Ferreira, M. G. S. (2005). Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 47(12), 3368-3383.
- [53] Assouli, B. (2002). Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin. INPT, France.

Références Bibliographiques

- [54] Payan, S. (2001). Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [55] Hernandez, L. S., Garcia, G., Romagnoli, R., & Del Amo, B. (1998, March). Evaluation of Non-Toxic Alkyd Primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In CORROSION 98. OnePetro.
- [56] Wolstenholme, J. (1973). Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals—a review. *Corrosion science*, 13(7), 521-530.
- [57] Zahn, H. (1947). Laboratory Evaluation of Corrosion-Resistant Pigments and Vehicles. *Corrosion*, 3(5), 233-240.
- [58] Wormwell, F. (1950). Electrochemical Studies of Protective Coatings on Metals (II). Resistance and Capacitance Measurements on Painted Steel Immersed in Sea Water. *J. Iron Steel Inst.*, 164, 141.
- [59] Matsushima, J. T., Trivinho-Strixino, F., & Pereira, E. C. (2006). Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 51(10), 1960-1966.
- [60] Jones, D. A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey.
- [61] Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey, 383-389.
- [62] Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Brisset, J. L. (1983). *Electrochimie: principes, méthodes et applications*. Masson.
- [63] Brett, C., & Oliveira Brett, A. M. (1993). *Electrochemistry: principles, methods, and applications* (No. 544.6 BRE).
- [64] Wang, J. (2006), *Analytical electrochemistry*, Wiley-VCH, , 3rd Edition, (2006).

Abstract

The study of the corrosion inhibition of 2017A aluminium alloy in 3.5% NaCl medium by sodium acetate compound was carried out using different electrochemical methods such as open circuit potential (ocp) measurements, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (SIE). The influence of concentration, and immersion time on the corrosion behaviour were examined.

The corrosion parameters determined from the polarization curves show that potassium potassium chromate compound inhibited corrosion of 2017A aluminium alloy in an aggressive medium 3.5% NaCl. The maximum inhibition efficiency ($E\% = 94.52\%$) was attained at 5×10^{-3} M.

The results of polarization indicate that the inhibitor tested is cathodic-type affecting cathodic processes. The impedance spectra recorded at the ocp showed an increase of the polarization resistance in time. The results of the impedances are in agreement with the results of the currents of corrosion and the resistance of polarization which indicate the best resistance to corrosion in the case of the 5×10^{-2} M of sodium acetate.

Optical micrographs clearly show the corrosion inhibiting effect of chromate ions on aluminum alloy 2017A and the detrimental effect of molybdate ions in aggressive NaCl (3.5%). This result is in agreement with the electrochemical results

Key words: 2017A aluminium alloy, corrosion inhibitors, polarization

المخلص

أجريت دراسة تثبيط التآكل لسبائك الألومنيوم A2017 في وسط كلوريد الصوديوم بنسبة 3.5% بواسطة مركب كرومات البوتاسيوم باستخدام طرق كهروكيميائية مختلفة مثل قياسات جهد الدارة المفتوحة (ocp) ومنحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (SIE). تم فحص تأثير التركيز ووقت الغمر على سلوك التآكل.

تظهر معاملات التآكل المحددة من منحنيات الاستقطاب أن مركب كرومات البوتاسيوم يمنع تآكل سبائك الألومنيوم A2017 في وسط عدواني من كلوريد الصوديوم (3.5%). تم تحقيق أقصى كفاءة تثبيط (94.52%) عند 5×10^{-3} مول/ل.

تشير نتائج الاستقطاب إلى أن المانع المختبر من النوع الكاثودي ويؤثر على العمليات الكاثودية. أظهرت أطراف المعاوقة المسجلة في OCP زيادة مقاومة الاستقطاب بمرور الوقت. تتوافق نتائج الممانعات مع نتائج تيارات التآكل ومقاومة الاستقطاب والتي تشير إلى أفضل مقاومة للتآكل في حالة 5×10^{-3} مول/ل من كرومات البوتاسيوم.

تُظهر الصور المجهرية الضوئية بوضوح تأثير تثبيط التآكل لأيونات الكرومات على سبائك الألومنيوم A2017 والتأثير الضار لأيونات الموليبيدات في كلوريد الصوديوم (3.5%). هذه النتيجة تتوافق مع النتائج الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: سبائك الألومنيوم A2017 ، مثبطات التآكل ، الاستقطاب