

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES

DEPARTEMENT CHIMIE

N° :



DOMAINE : Sciences de matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DE MATERIAUX

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

Par: Rahmani Abdenour

Mazrag Lamri

Intitulé

**Etude du comportement électrochimique de
L'alliage d'aluminium 2017 A dans différents
milieux électrolytique.**

Soutenu devant le jury composé de:

Nessark Faiza

MC(B) Université de M'sila

Président

Berarma Khadidja

MC(B) Université de M'sila

Rapporteur

Yousfi Samia

MA(A) Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de graduation et d'électrochimie à l'université de M'sila.

Nos remerciements vont premièrement à Allah, le tout-puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude et ce travail.

*Le grand merci à notre encadreur madame **Berarma . Khadidja** enseignante à l'université de M'sila département de chimie, pour le suivi sérieux, l'encouragement et ses conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avoir toujours accordé ses estimations et sa confiance.*

*J'aimerais exprimer ma reconnaissance à **F. Nesserk** Maître de Conférences à l'Université de M'sila d'avoir accepté de présider le jury, et à **S. Youssfi** Maître Assistant à l'Université de M'sila pour m'avoir accordé l'honneur de lire mon mémoire et faire partie du jury.*

1000 merci à tous ceux qui nous ont soutenus durant ce semestre, et tous nos collègues en particulier Almi, Raouf, Toufik, Kahlouchepour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ce temps. la liste est longue, et on ne veut oublier personne, alors un grand merci à tous.

Sommaire

Introduction générale:	1
Chapitre I : Généralité et Synthèse Bibliographique	1
I.1. L'Aluminium:.....	2
I.1.1. Propriétés et utilisation de l'aluminium et ses alliages.....	2
I.1.1.1. Légèreté.....	2
I.1.1.2. Conductivité électrique et thermique.....	3
I.1.1.3. Tenue à la corrosion.....	3
I.2. L'alliage d'aluminium 2017A.....	4
I.3. La corrosion.....	4
I.3.1. Facteurs de la corrosion.....	5
I.4. Corrosion de l'aluminium et ses alliages.....	5
I.4.1. Diagramme de Pourbaix.....	5
I.4.2. Corrosion par piqûres.....	7
I.5. La lutte contre la corrosion.....	8
I.5.1. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	8
I.5.2. Classes d'inhibiteurs.....	9
Chapitre II : Méthodes et Conditions expérimentales	13
II.1. Produits et solvant utilisés.....	13
II.2. Conditions expérimentales.....	13
II.2.1 Cellule électrochimique.....	13
II.2. 2. Electrodes	14
II.3. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique..	14
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert.....	14

II.3.2. Courbes de polarisation : $i = f(E)$	15
II.3.4. La Voltampérométrie.....	17
II.3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	17
Chapitre III : Résultats et discussions.....	20
III.1. L'Effet du pH sur la tenue à la corrosion de L'alliage del'aluminium	21
III.1.1.Evolution du potentiel en circuit ouvert.....	21
III.1.2. Courbes de polarizations.....	22
III.1.3 Diagramme d'impédances	24
III.2. Effet des additifs chimiques sur le taux de corrosion de l'aluminium.....	25
III.2.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations des additives	25
III.2.2.Les courbe de polarization	28
III.2.3. Diagramme d'impédance	31
III.3. Influence de la durée d'immersion.....	32
III.3.1. L'évolution en fonction du temps du potentiel libre (OCP).....	32
III.3.2.Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion.....	35
Conclusion générale	38
References bibliographique.....	39

Liste des Tableaux

Tableau(I.1): Propriétés physiques de l'aluminium	3
Tableau (I.2): composition chimique nominale %.....	3
Tableau (III.1): Paramètres de corrosion de L'alliage d'aluminium en fonction du PH.....	24
Tableau (III.2) Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additif.....	28
Tableau (III.3) paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl 3.5%. en présence ou en absence d'additifs.....	30
Tableau (III.4) 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.....	33
Tableau (III.5) Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion sont résumés.....	35

Liste des Figures

Figure (I.1): Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau.....	6.
Figure (I.2): Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'aluminium.....	7
Figure (I.3) Classement des inhibiteurs de corrosion.....	10
Figure (I.4) Diagrammes d'Evans montrant le du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur de corrosion	12
Figure (II.1) : Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.....	13
Figure (II.2) Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$	15
Figure (II.3) Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).....	16
Figure (II.4) Courbes de polarisation et de tafel d'un système rédox à l'équilibre.....	16
Figure (II.5) Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire	17
Figure (II.6) Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire	18
Figure (III.1) effet du PH sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps.....	22
Figure (III.2) courbes de polarisation d'une électrode de aluminium à différentes pH(4, 6.4 ,8) dans un solution de NaCl (3.5 %) , $v_b=5\text{mV/s}$..	23
Tableau (III.1) Paramètres de corrosion de l'alliage d'aluminium en fonction du pH.....	24
Figure (III.3) Diagrammes de Nyquist dans une solution de NaCl (3.5%)pour une électrode de l'aluminium à différentes PH(4, 6.4, 8)....	25

Figure (III.2.1) 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($5.10^{-3}M$, $5.10^{-2} M$,).....	27
Figure (III.2.2) courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Acétate de sodium(A) ; Benzoate de sodium(B) et carbonate de sodium (C)) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion $v_b=5$ mV/s.....	29
Figure (III.2.3) diagrammes d'impédance de l'alliage 2017A obtenus au potentiel de corrosion en présence ou en absence d' acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C).....	32
Figure (III.3.1) 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.....	34
Figure (III.3.2) courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion.....	37

Introduction Générale

Introduction générale

Le sujet de ce mémoire proposé porte sur un processus physico-chimique fondamental : la corrosion des métaux. La corrosion des surfaces métalliques a un énorme impact économique et environnemental négatif avec un coût estimé, lié aux dommages de la corrosion dans le monde, d'environ 2 milliards d'euros par an. Toute amélioration de la protection contre la corrosion présente donc un avantage économique important. L'approche scientifique développée dans ce travail est orientée vers la compréhension des phénomènes liés à la corrosion et la recherche de composés permettant de la ralentir, voire de l'inhiber. 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 représente un intérêt certain pour les industriels aussi bien du point de vue de la sécurité industrielle qu'économique.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement à étudier le comportement électrochimiques vis-à-vis de la corrosion dans différents milieux électrolytiques à savoir l'acétate de sodium, le benzoate de sodium et le carbonate de sodium, d'un alliage d'aluminium qui est largement utilisé, par exemple, dans l'aéronautique.

Dans certains environnements, comme en présence d'ions Cl^- , l'aluminium et ses alliages deviennent très sensibles à la corrosion localisée. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est alors l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection contre la corrosion.

En raison de la complexité de la corrosion et de ses processus d'inhibition, les propositions de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces sont actuellement issues d'essais expérimentaux qui permettent de savoir si une molécule spécifique est efficace ou non pour un substrat donné dans un milieu donné.

Notre travail se présente en trois chapitres:

le premier chapitre est réservé aux notions théoriques des phénomènes de corrosion, la protection par inhibition d'une façon générale et à l'aluminium ses propriétés et ses applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées et les conditions expérimentales.

Le troisième chapitre consiste en la présentation des résultats expérimentaux et leur interprétation L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

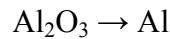
Chapitre I

Généralité et synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralité et synthèse bibliographique

I.1. L'aluminium:

L'aluminium est l'élément le plus répandu dans la nature (8 % de l'écorce terrestre) après l'oxygène et le silicium, que l'on extrait du minerai de bauxite par électrolyse ignée (sels fondus) :



La production de métal à partir d'oxyde de bauxite par électrolyse ignée nécessite beaucoup d'énergie (13000 kWh/t) ce qui s'explique par la grande stabilité de l'oxyde ou la grande oxydabilité de l'aluminium. C'est un métal blanc argenté, de masse atomique égale à 26,27 g.mol⁻¹, il fond à 660 °C. la masse volumique de 2,7 g/cm³, l'aluminium est trois fois plus léger que l'acier. La production mondiale d'aluminium est de l'ordre de 20 Mt/an, c'est le second métal le plus utilisé après l'acier.

L'aluminium comme les autres métaux techniquement purs, à 99,5 % et plus, a de faibles propriétés mécaniques. C'est la raison pour laquelle, dès la fin du XIX siècle, les métallurgistes ont cherché à améliorer plusieurs de ses propriétés en y ajoutant d'autres métaux. En fait, on peut considérer que la métallurgie de l'aluminium ne débute réellement qu'avec la découverte du durcissement structural des alliages d'aluminium au cuivre.

L'usage de l'aluminium pur est restreint à quelques applications. Tandis que ses alliages sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie et de la vie quotidienne.

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

Les principales applications actuelles de l'aluminium et ses alliages sont dues à ses nombreuses propriétés (**Tableau I.1**). Ces utilisations sont résumées ci-après.

I.1.1.1. Légèreté

L'aluminium est léger, il constitue de ce fait 80% du poids des avions actuels. Il est très utilisé aussi dans les transports terrestres rapides TGV et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile. Bien que, en tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus de 2% de celles des aciers, ce métal (et les alliages qui en dérivent) arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques.

I.1.1.2. Conductivité électrique et thermique

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus pour les lignes à haute tension. A l'instar du cuivre, l'aluminium, en plus d'une bonne conductivité électrique procure également un fort pouvoir caloporteur ce qui explique par exemple sa présence dans les dispositifs de refroidissements [1].

I.1.1.3. Tenue à la corrosion

L'aluminium et les alliages ont en général une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain, industriel [2] [3] [4]. L'aluminium est utilisé de façon courante par les architectes, aussi bien dans les édifices publics que pour les habitations individuelles. Tout en offrant de nombreuses possibilités de formes et de traitements de la surface, les structures de bâtiment en aluminium demandent peu d'entretien et résistent bien dans le temps. Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité lui a permis un développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment. Les utilisateurs disposent ainsi:

- d'une durée de vie des équipements accrue. Il n'est pas rare en effet de trouver intacts des toitures, des bardages, des équipements de ports de plaisance, des bateaux..., vieux de plusieurs décennies.
- d'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à l'enduction d'une peinture .

Tableau(I.1): Propriétés physiques de l'aluminium [3].

Propriété	Unité	Valeur	Remarque
Numéro atomique		13	
Masse volumique ρ	Kg . m ⁻¹	2698	
Point de fusion	°C	660.45	Sous 1013 10 ⁻³ bar
Point d'ébullition	°C	2056	Sous 1013 10 ⁻³ bar
Pression de vapeur	Pa	3.7 10 ⁻³	à 927 °C
Energie interne massique u	J . Kg ⁻¹	3.98 10 ⁻²	
Capacité thermique massique C _p	J . Kg ⁻¹ .K ⁻¹	897	à 25 °C
Conductivité thermique λ	W . m ¹ .K ⁻¹	237	à 27 °C
Coefficient de dilatation linéique α	10 ⁻⁵ K ⁻¹	23.1	à 25 °C
Résistivité électrique ρ	10 ⁻⁹ Ω . m	26.548	à 25 °C
Susceptibilité magnétique K		0.6 10 ⁻²	à 25 °C
Module d'élasticités longitudinal E	MPa	69 000	

I.2. L'alliage d'aluminium 2017A

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 valeur 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 [5, 6].

L'alliage d'aluminium 2017A qui a fait l'objet de ce présent travail appartient à la famille d'alliage Al-Cu (2xxx) série avec une densité 2,8.

Composition chimique nominale % :

Tableau (I.2): composition chimique nominale %.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
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	-	Solde

Cet alliage se caractérise par une très bonne conductibilité thermique, bonne usinabilité et résistance à la corrosion à l'air acceptable. Les Domaines d'application sont les pièces de mécanique. Pièces de machine. Plaques de base. Plaques chauffantes.

I.3. La corrosion

La corrosion, du latin "corrodere", signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques) [7]. 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]. En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes ; généralisée ou uniforme, localisée , par piqûre, etc..., peut se développer selon différents processus, qui

caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique ou corrosion bactérienne.

I.3.1. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- . Facteurs définissant les modes d'attaque : tels que la concentration du réactif, la teneur en oxygène, le pH du milieu, les additions d'inhibiteurs, la température et la pression.
- . Facteurs métallurgiques : la composition de l'alliage, le procédé d'élaboration, les impuretés, les traitements thermiques, les traitements mécaniques et les additions protectrices.
- . Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, les formes des pièces, les sollicitations mécaniques, l'emploi d'inhibiteurs et les procédés d'assemblage.
- . Facteurs dépendant du temps : le vieillissement, la tension mécaniques, la température et la modification des revêtements protecteurs.

I.4. Corrosion de l'aluminium et ses alliages

Exposé à l'air, l'aluminium se recouvre instantanément d'une fine couche d'alumine transparente, continue, adhérente et protégeant le métal contre l'oxydation. Le film d'oxyde est relativement stable dans les solutions aqueuses. La résistance de ce film diminue de manière drastique dans les solutions alcalines et acides.

I.4.1. Diagramme de Pourbaix

La stabilité de la surface de l'aluminium, en fonction du pH, peut être extraite du diagramme E-pH, également nommé diagramme de Pourbaix (Figure I.1.) [9].

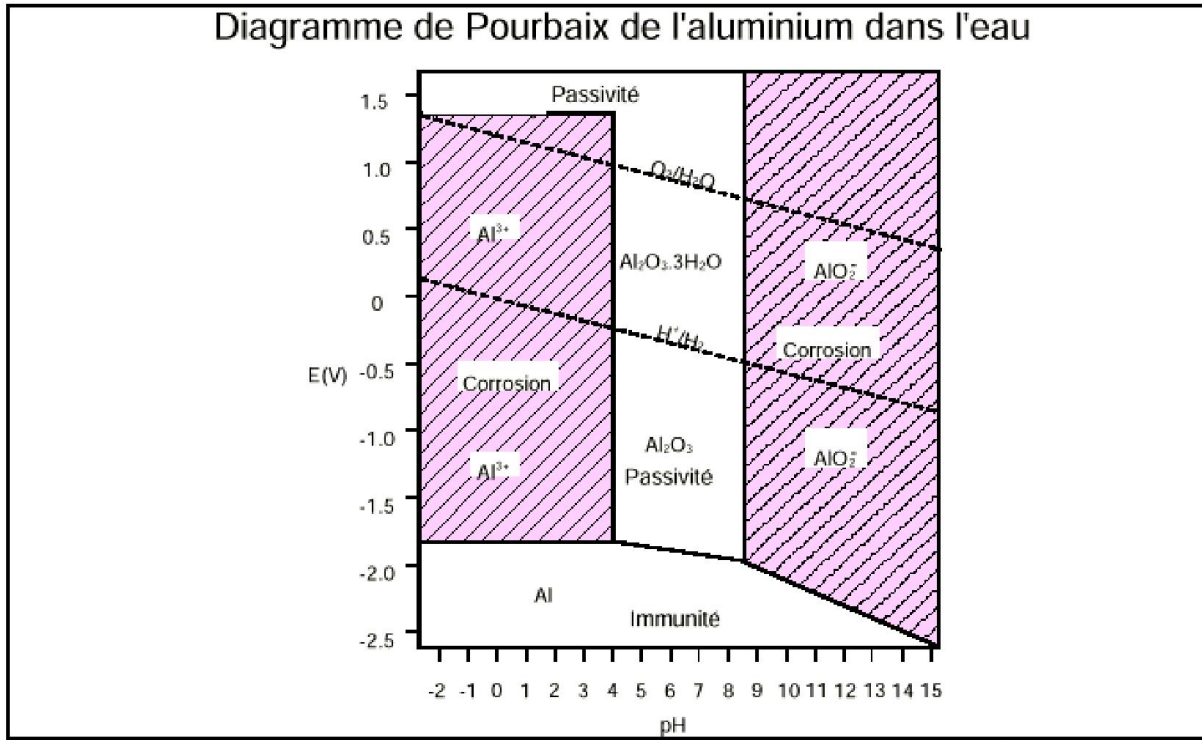


Figure (I.1) : Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau [9].

Le diagramme E – pH de l'aluminium illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin. 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 $< 10^{-6}$ M).

Dans les solutions aqueuses neutres ($4 < \text{pH} < 9$), un film d'oxyde d'une épaisseur de 50 Å protège le métal (passivation). L'aluminium n'est corrodé de manière homogène que dans une solution très acide, avec formation de Al^{3+} , ou dans une solution alcaline, avec formation d'aluminates (AlO_2^-). La résistance et la stabilité de la couche d'oxyde dépendent du milieu ambiant, de la composition de l'alliage et de la structure microscopique du métal (en fonction des traitements thermiques appliqués).

Le comportement électrochimique de l'aluminium est influencé par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion de l'aluminium [10]. Ainsi le potentiel qu'on mesure sur l'aluminium n'est pas celui du métal, mais un potentiel mixte entre le film d'oxyde.

I.4.2. Corrosion par piqûres

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer) la Figure (I.2).

Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl^- sont adsorbés sur le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire AlCl_4^- . Une partie des piqûres initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ modifie le pH vers un pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace des ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium AlCl_4^- provoque une acidification du fond de piqûre à $\text{pH} < 3$ causant l'auto-propagation de la piqûre. En diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions Al^{3+} vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions H^+ poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La corrosion par piqûres peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres.

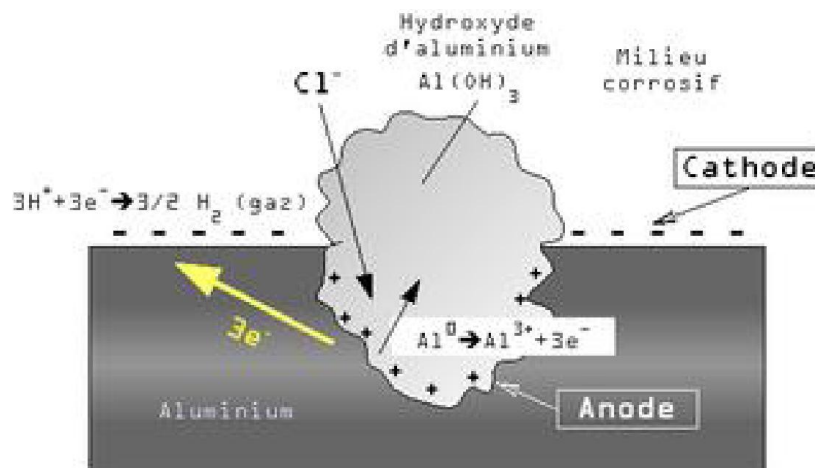


Figure (I.2) : Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'aluminium [23].

I.5. La lutte contre la corrosion

la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque, elle dépend de l'environnement. Cela revient à dire que la tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système matériau/surface/milieu. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu, [11].

Les modes de protection portent essentiellement sur le matériau et l'environnement chimique la lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [12].

Et, dès la phase de conception d'une installation, 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 [13].

I.5.1. Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [14].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [15].

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 [16] Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la

température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [17].

On classe les inhibiteurs habituellement en : inhibiteurs anodiques, cathodiques, filmants et absorbeurs d'oxygène, suivant leur mode d'action. L'efficacité de la plupart des inhibiteurs de corrosion est considérablement influencée par les caractéristiques chimiques de l'eau et les conditions physiques comme la température et la vitesse d'écoulement.

I.5.2. Classes d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

*** Par réaction partielle**

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

*** Par domaine d'application**

- Milieu acide.
- Milieux neutre et peinture (phase gazeuse ...et)

*** Par mécanisme réactionnel :**

- Adsorption et passivation et précipitation.
- Élimination de l'agent corrosif.

*** Par composition chimique :**

- Organique.
- Minéraux.

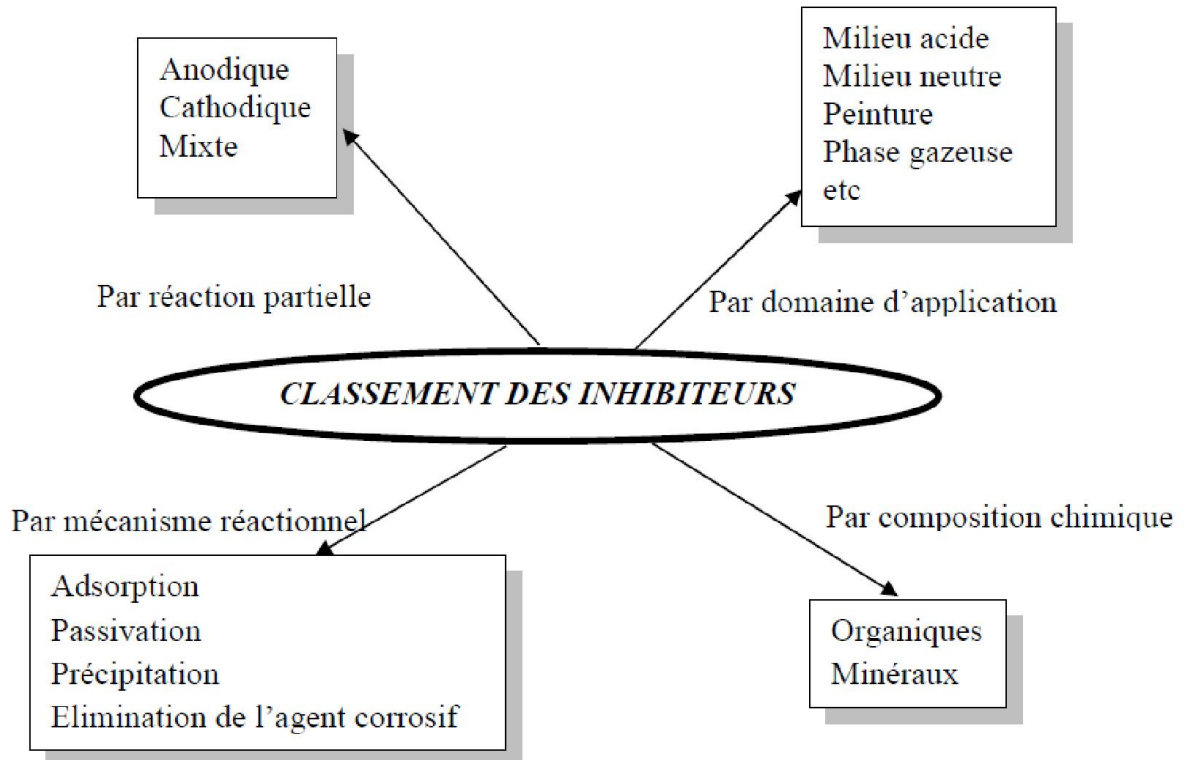


Figure (I.3) : Classement des inhibiteurs de corrosion [13].

✓ **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 [18].

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

✓ **Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs

organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

✓ **Les inhibiteurs minéraux**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [18,19,20].

✓ **Par réaction partielle**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, 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) [21].

✓ **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 [18].

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 se déplace 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 [22].

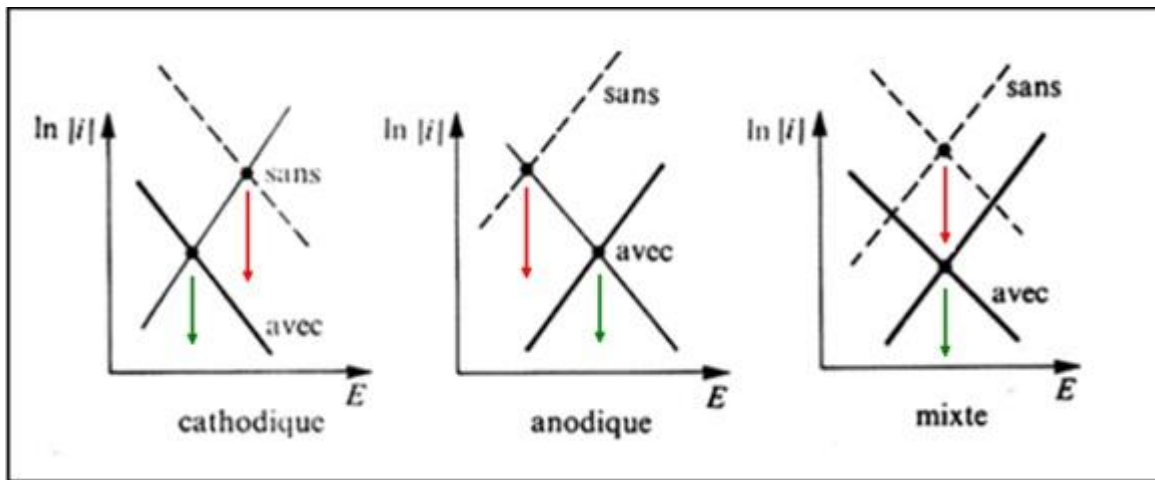


Figure (I.4) : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion en présence d'un inhibiteur de corrosion [24].

Chapitre II

Méthodes et Conditions expérimentales

Chapitre II : Méthodes et Conditions expérimentales

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour étudier la corrosion de l'électrode d'aluminium dans différents milieux électrolytiques par voie électrochimique.

II.1. Produits et solvant utilisés

- Chlorure de sodium (NaCl). (produits)
- Benzoate de sodium (C_6H_5COONa). (produits)
- Acétate de sodium (CH_3COONa). (produits)
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3). (produits).
- Acétone (solvant)
- Le pH de la solution est contrôlé par addition des solutions aqueuses HCl ou NaOH

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1 Cellule électrochimique

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.

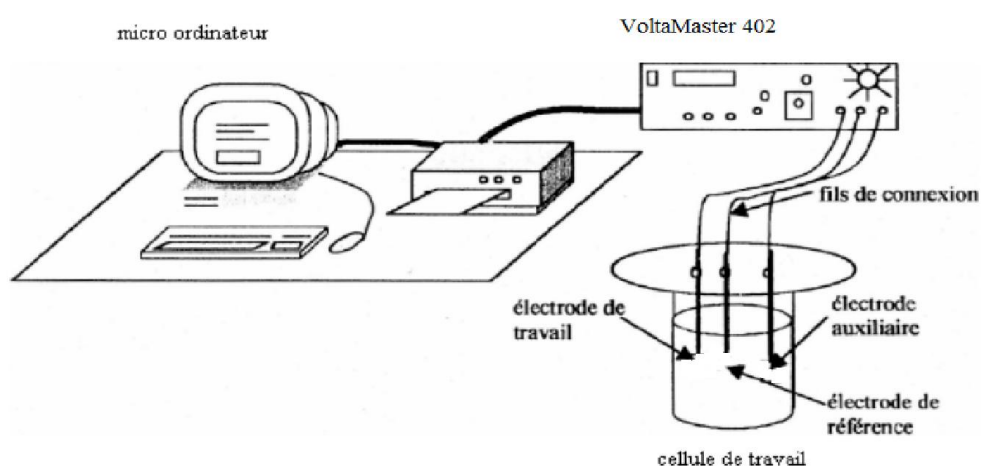


Figure (II.1) : Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique

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 est une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V/ENH}$. 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 :** Nous avons utilisé un substrat en alliage d'aluminium (2017A) d'une surface de 0.50 cm^2 .

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, 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 pendant quelques minutes.

II.3. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique

II.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [28]. Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée. Ce potentiel est appelé également potentiel d'abandon ou potentiel libre. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

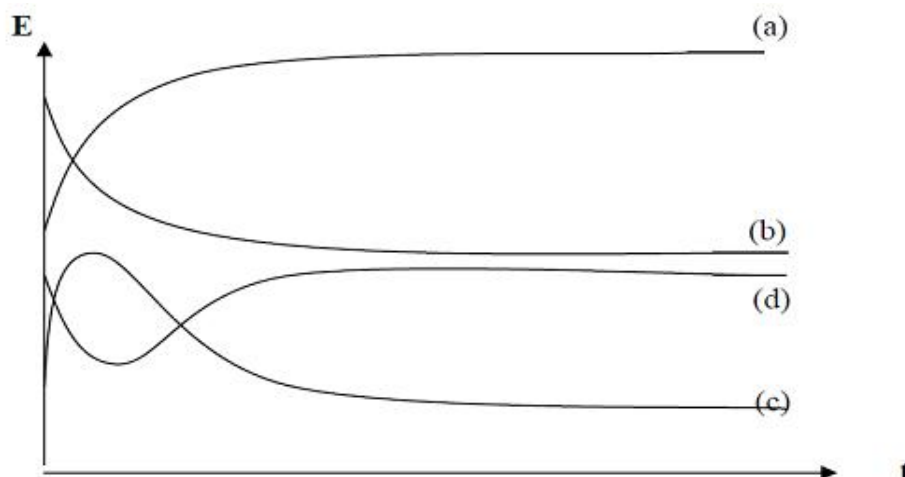


Figure (II.2) : Courbes théoriques $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$ [29].

Avec :

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

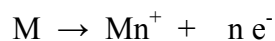
(b) : Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.

(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 : $i = f(E)$

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 :



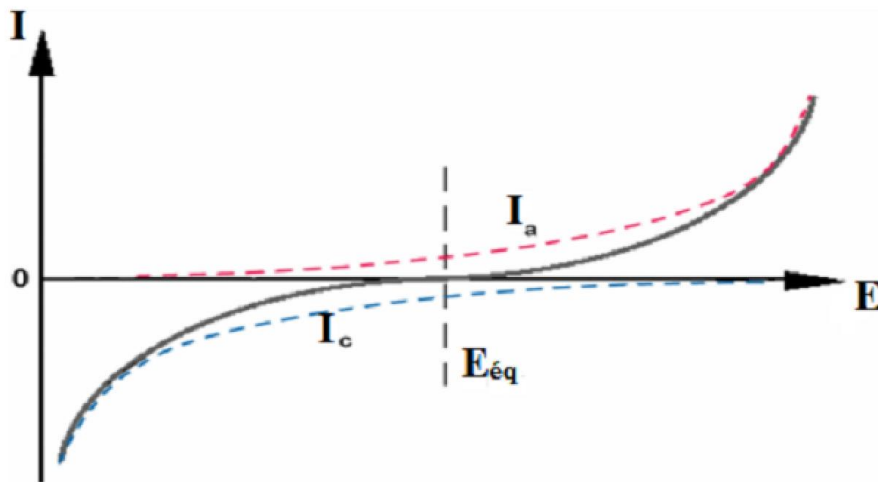


Figure (II.3) : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation(échelle linéaire).

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).

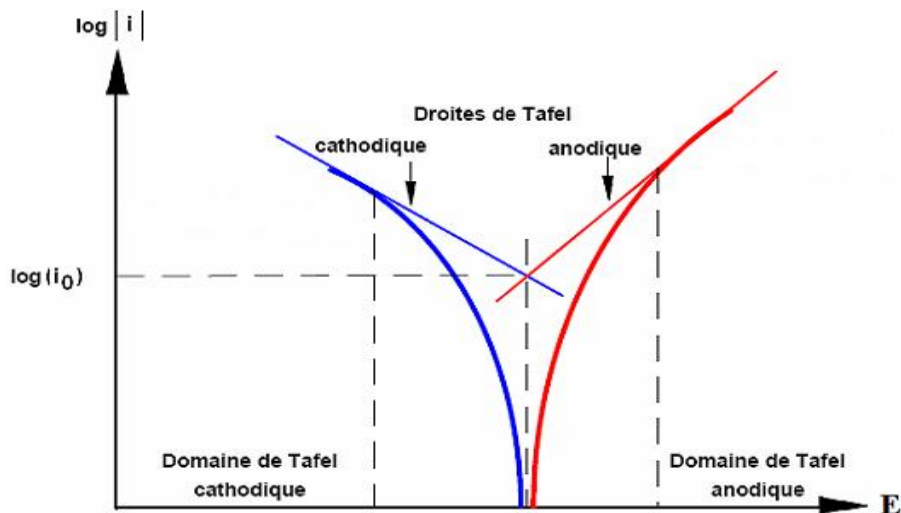


Figure (II.4) : Courbes de polarisation et de tafel d'un système rédox à l'équilibre

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 la Figure (II.5) Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée [25].

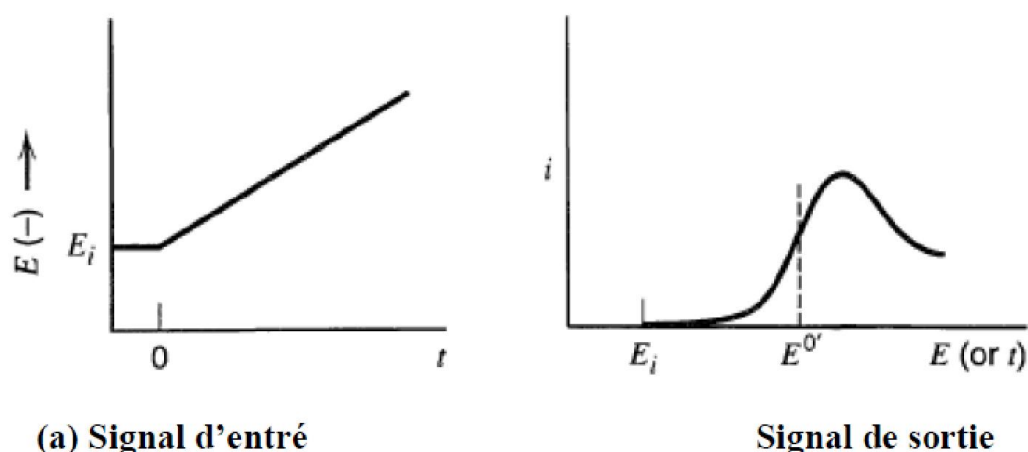


Figure (II.5) : Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire

II.3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

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).

Ici, ΔE 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 φ 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)**.

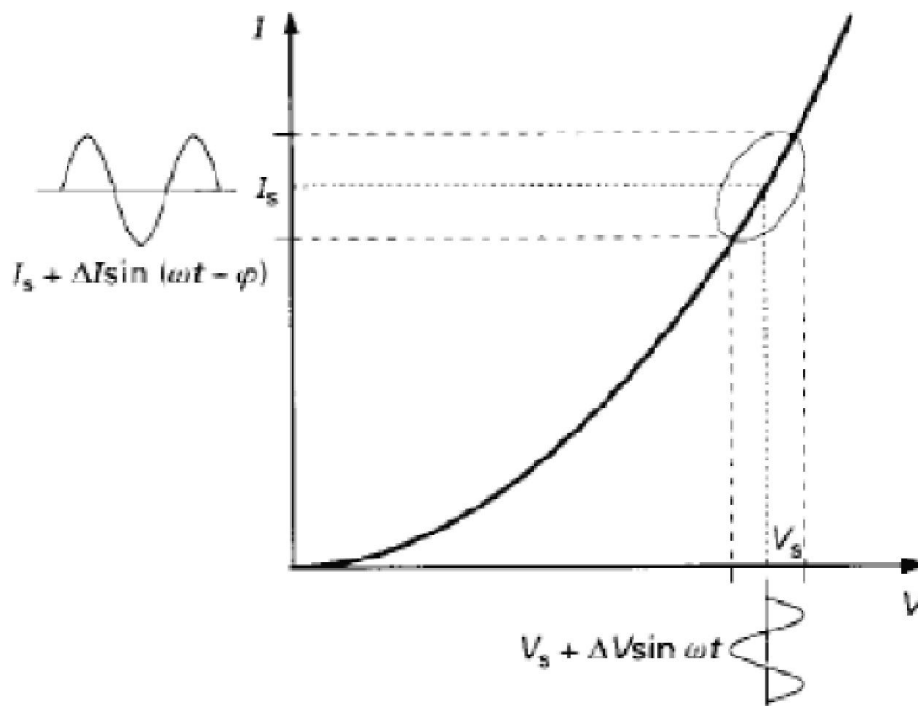


Figure (II.6) : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire [27].

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

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

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module et sa phase j 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 [26,27].

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

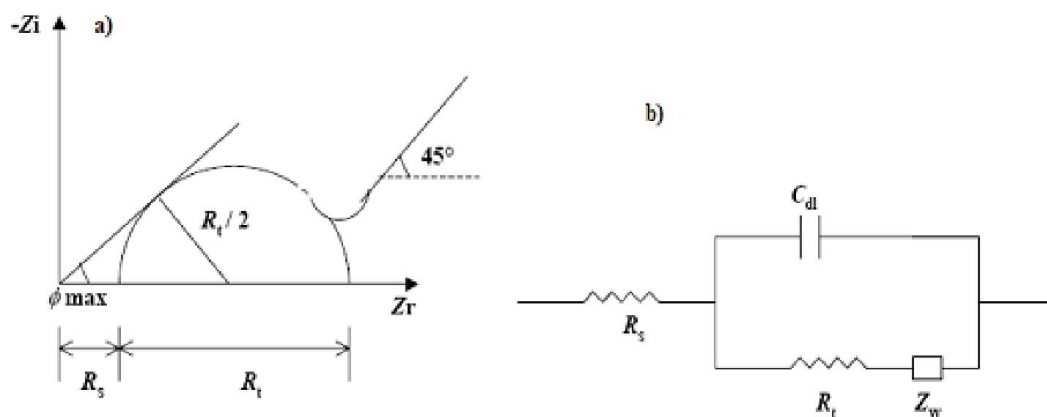


Figure (II.7). Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec C: Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_w : Impédance de Warburg.

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.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Après avoir vu le phénomène de la corrosion dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques d'investigation utilisées pour cette étude 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 d'une électrode d'alliage d'aluminium (2017A) vis à vis la corrosion dans un milieu corrosif (3.5% NaCl). Cette étude est réalisée par différentes méthodes électrochimiques à savoir : l'évolution du potentiel à l'abandon (E_{ocp}), la polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Nous présenterons dans La première partie de ce chapitre porte sur l'étude l'alliage d'aluminium en milieu de pH approximativement neutre, de pH acide et alcalin. Ensuite la deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet des additifs chimique à savoir : acétate de sodium, Benzoate de sodium et Carbonate de sodium sur la corrosion de l'alliage d'aluminium dans un milieu de chlorure (3.5% NaCl).

III.1. L'effet du pH sur la tenue à la corrosion de L'alliage de l'aluminium :

Le comportement vis-à-vis la corrosion de l'alliage de l'aluminium a été étudié en milieu chlorure, pour différents pH bain salé qui contient NaCl (3.5%) pour différents pH 4, 6.4 et 8 en absence et en présence de composés organique et inorganiques .. Cette étude est effectuée par différentes méthodes électrochimiques à savoir : l'évolution du potentiel à l'abandon (OCP), tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

III.1.1. Evolution du potentiel en circuit ouvert

Avant les mesures de polarisation nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert, dans une solution corrosive, 3.5 % de NaCl jusqu'à ce qu'il se stabilise La Figure (III.1) montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de l'aluminium dans une solution de NaCl (3.5%) pour différents pH(4, 6.4 et 8). Aussitôt plongé dans la solution, le potentiel à l'abandon de l'électrode de l'aluminium (pour le pH 6.4 et 8) décale légèrement 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 de l'aluminium en solution. Ce potentiel se stabilise après quelques minutes . En milieux acide, on observe une augmentation du potentiel d'abandon dans les premières minutes de l'immersion avant d'atteindre la stabilité au bout de 40 minutes .

Cette augmentation du potentiel libre est liée à l'accroissement d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du matériau. La valeur moyenne du potentiel mixte dans la solution acide est inférieure aux valeurs obtenues dans les deux autres milieux, ce qui présume une sévérité de l'attaque corrosive de cette solution par rapport aux deux autres.

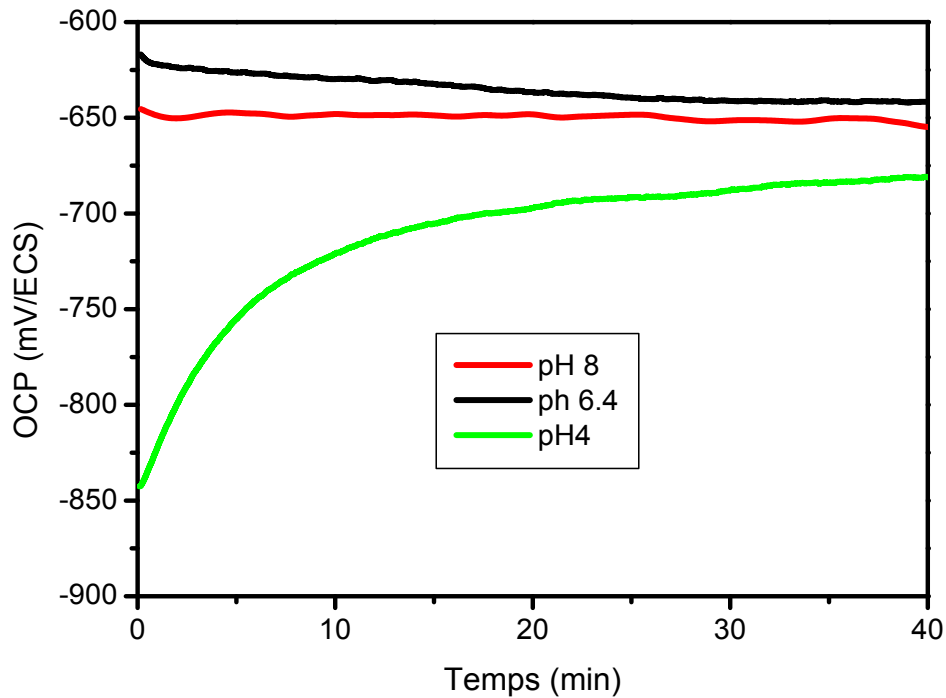


Figure (III.1) : effet du pH sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode d'alliage aluminium

III.1.2. Courbes de polarisations

Par ce que les valeurs du potentiel à circuit ouvert ne sont pas suffisantes pour conclure dans quel électrolyte l'électrode présente la meilleure résistance à la corrosion, nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans les mêmes solutions corrosives pour déterminer les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel.

Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré le OCP pendant 40 min, dans un domaine de potentiel soit de +/- 200mV versus une valeur stable du potentiel (OCP). Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} .

A partir des courbes de polarisation linéaire (figure), l'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel au voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion.

En première approximation, la densité du courant de corrosion I_{cor} est inversement proportionnelle à la résistance totale du métal dans la solution.

La Figure (III.2) a montrent l'influence du pH sur le potentiel et le courant de corrosion de l'aluminium. La valeur du courant la plus élevée est observée à pH 4 indiquant une augmentation du taux de corrosion avec un déplacement du potentiels de corrosion vers des

valeurs moins nobles par rapport au pH 8 et 6.4 . Cela explique qu'en milieu acide la couche superficielle d'oxyde est plus soluble qu'en milieu basique et neutre.

Il en résulte de ces tests que l'aluminium est fortement corrosif aux pH acide par rapport aux pH neutre et basique .

Les paramètres de corrosion obtenus à partir de la simulation et des calculs sont reportés dans le Tableau(III.1).

La vitesse de corrosion de l'alliage dans le milieu à pH 6.4 est négligeable. Par contre les vitesses de corrosion calculées dans les milieux de pH 4 et 8 sont relativement importantes comparativement à la vitesse de corrosion de l'aluminium dans le milieu à pH 6.4.

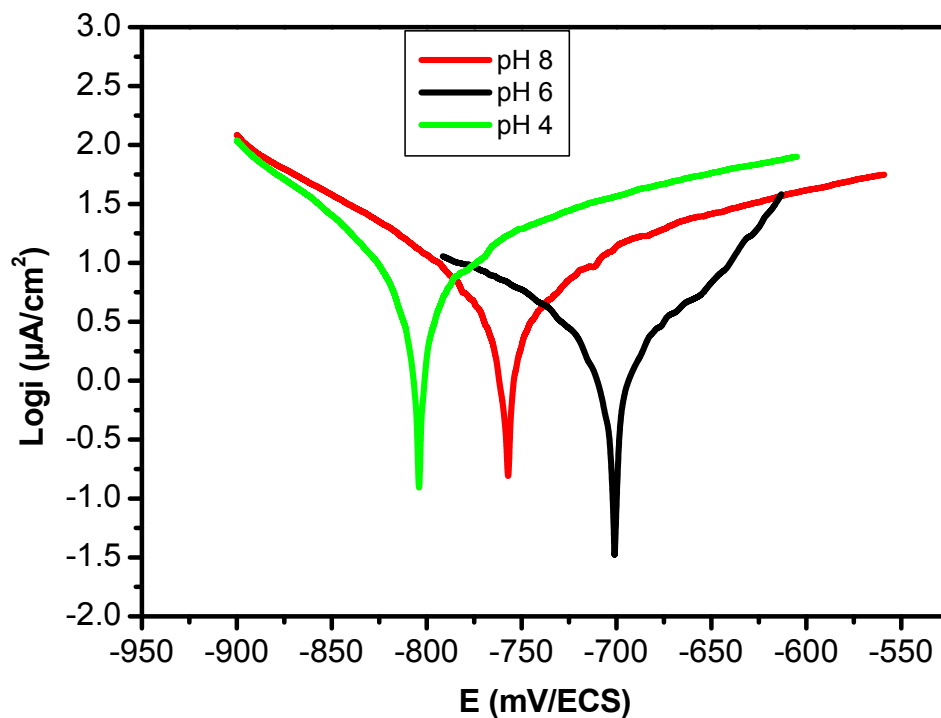


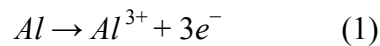
Figure (III.2) : courbes de polarisation d'une électrode d'alliage aluminium à différentes valeurs de pH(4, 6.4, 8), dans un solution de NaCl (3.5%) , $V_b = 5\text{mV/s}$.

Tableau (III.1) : Paramètres de corrosion de l'alliage d'aluminium en fonction du pH

	$E_{(corr.)}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	Vitesse de Corrosion ($\mu m/an$)	Rp Kohm/cm ²	Ba	Bc
pH 8	-757.6	5.580	57.73	4.04	152.6	-111.6
pH 6.4	-702.3	0.7788	8.057	7.71	55.7	-53.9
pH 4	-804.1	8.486	87.795	2.63	166.1	-90.7

III.1.3 Diagramme d'impédances :

Les diagrammes d'impédance (en représentation de Nyquist) de l'alliage, tracés dans les trois milieux, sont reportés sur la Figure (III.3). L'alliage présente clairement une impédance plus grande dans la solution à pH 6.4. On observe une seule boucle corrélée aux réactions électrochimiques directes à la surface du métal.



Une seule boucle est également observée dans la solution acide et basique. Elle traduit le même processus chimique, à savoir la dissolution active du métal selon l'équation (1).

Le demi cercle observé pour les hautes fréquences traduit la capacité (C_{dc}) de la double couche électrique en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_t . Notons que les diamètres de la boucle capacitive représente la résistance de transfert de charge (R_{tc}).

D'après Figure (III.3) Une seule boucle est également observée dans les trois milieux. Elle traduit le même processus chimique, à savoir la dissolution active du métal selon l'équation (1). L'alliage présente clairement une impédance plus grande dans la solution à pH 6.4, ce que ce traduit par une résistance de transfert de charge plus élevée. 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 en milieu NaCl à pH 6.4 est la plus élevée par rapport aux autres milieux.

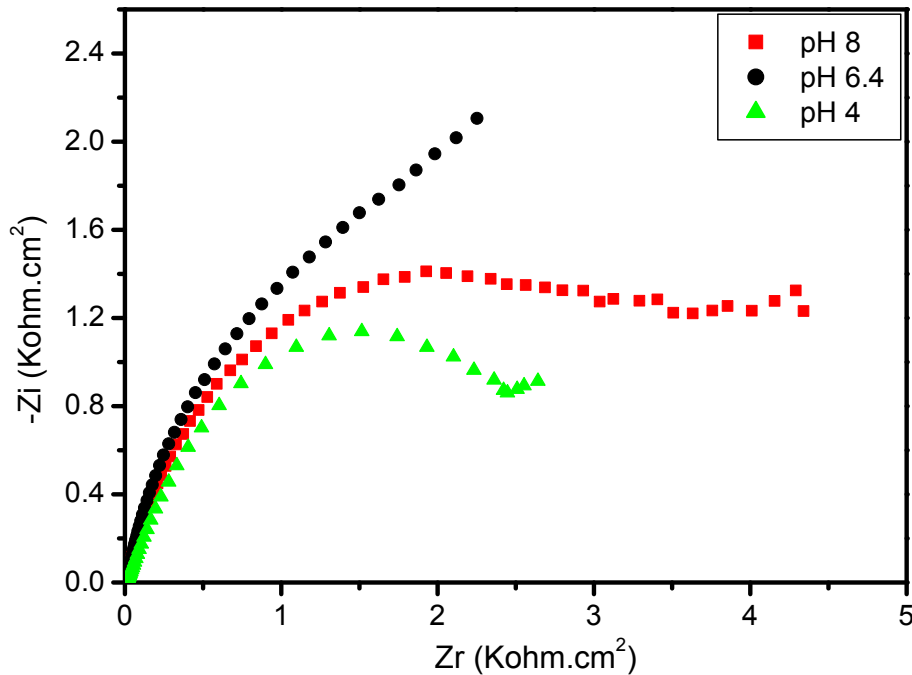


Figure (III.3) : Diagrammes de Nyquist dans une solution de NaCl (3.5%) pour une électrode d'alliage aluminium à différentes PH (4, 6.4, 8).

III.2. Effet des additifs chimiques sur le taux de corrosion de l'aluminium

L'effet de l'ajout de certains composés à différentes concentrations sur le comportement vis-à-vis la corrosion d'un alliage d'aluminium 2017A, dans une solution de chlorure de sodium à 3.5% est étudié à l'aide des méthodes électrochimiques.

Les composés testés sont le benzoate de sodium, acétate de sodium et carbonate de sodium.

III.2.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations des additifs

La Figure (III.2.1) présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps (40 min d'immersion) de l'alliage d'aluminium, à la température ambiante pour différentes concentrations d'additifs ($5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$ M). La solution 3,5% NaCl à pH 8 est utilisée pour la comparaison.

Nous observons dans La Figure (III.2.1). que dans le cas du benzoate de sodium et de l'acétate de sodium pour les deux différentes concentrations ($5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M), le potentiel à l'abondant est plus électropositif par rapport à la valeurs obtenue dans le cas de la solution saline sans additifs. Cette variation du potentiel traduit une modification de l'interfac métal/solution et signifie que le système est protégé par la formation d'une couche qui

comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu corrosif. Après 40 min d'immersion, le potentiel n'évolue quasiment plus. La vitesse de dissolution du métal devient faible et la couche de produits de corrosion a atteint un état d'équilibre thermodynamique.

L'ajout du carbonate de sodium a un effet défavorable pour toutes les concentrations puisque le potentiel libre est inférieur à la valeur obtenue pour la solution exempte de carbonate.

L'ajout du carbonate de sodium (C) a un comportement non satisfaisant : le potentiel d'abandon se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps Figure (III.2.1). De plus, la valeur du potentiel libre est moins importante que dans le cas de benzoate de sodium et d'acétate de sodium pour les concentrations ($5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}M$). Tableau (III.2).

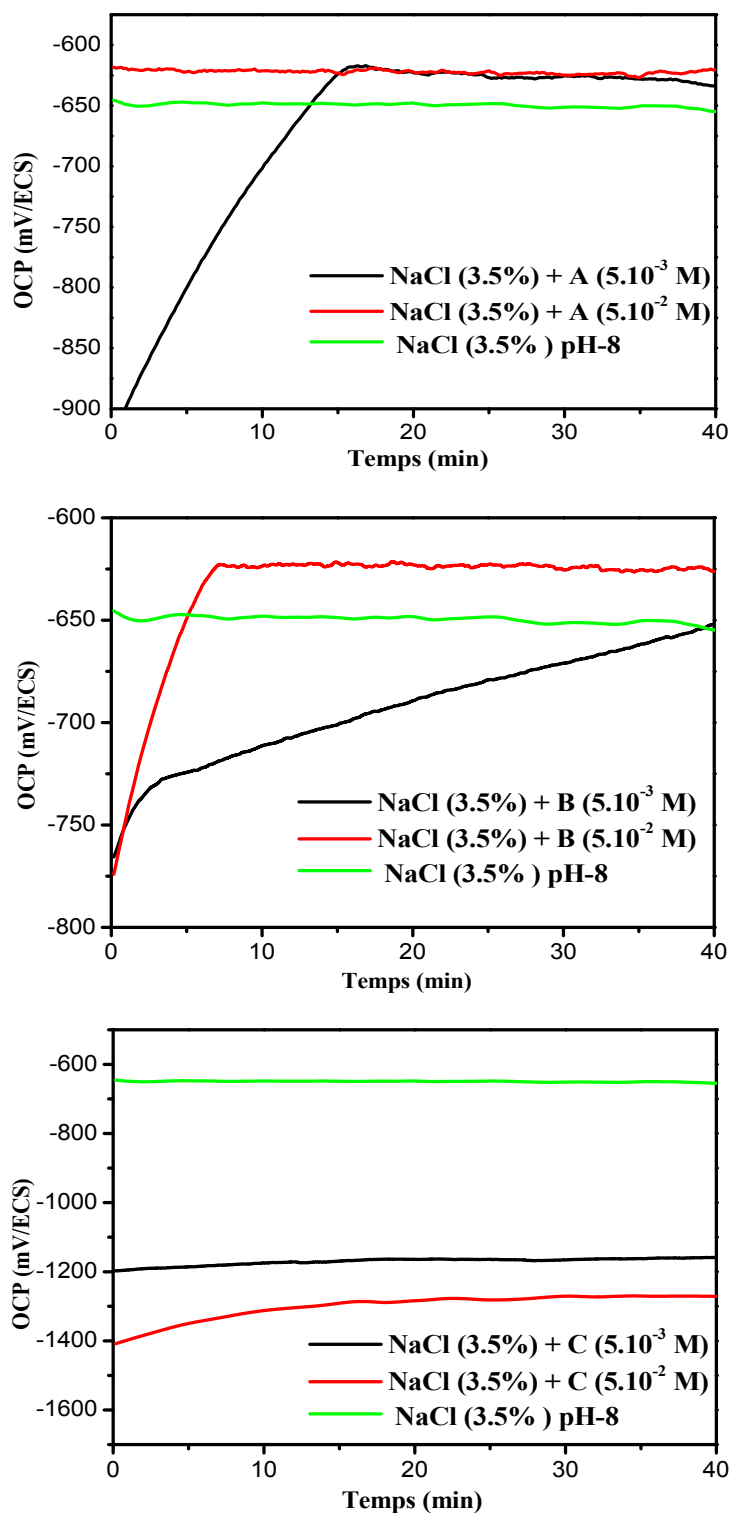


Figure (III.2.1) : L'effet des additifs sur variation du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) de l'alliage d'aluminium à différentes concentration(5.10^{-3} M , 5.10^{-2} M,).

Tableau III.2. Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.

	Concentration	pH	OCP (mV/ECS)
NaCl	3.5%	8	--654.18
Acétate de Sodium (A)	5.10^{-2} M	7.6	-620.12
	5.10^{-3} M	8.1	-632.56
Benzoate de sodium (B)	5.10^{-2} M	7.3 7.9	-626.01
	5.10^{-3} M		-652.12
Carbonate de sodium (C)	5.10^{-2} M	10.4	-1271.12
	5.10^{-3} M	10.8	-1158.87

III.2.2. Les courbes de polarisation

Pour estimer l'effet des additifs sur les réactions partielles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'évolution du potentiel à l'abandon (OCP) pendant 40 min, dans un domaine de potentiel soit de +/- 200 mV versus une valeur stable du potentiel (OCP). Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} .

La Figure (III.2.2) montre les courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Acétate de sodium(A) ; Benzoate de sodium(B) et carbonate de sodium (C) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion. On peut remarquer que l'ajout de 5 d'acétate de sodium et le carbonate de sodium déplacé le potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques pour les deux concentrations, alors que l'ajout de 5.10^{-2} M de benzoate de sodium déplacent le potentiel vers des valeurs anodiques et tends vers des valeurs négatives pour la concentration 5.10^{-3} M . Dans le cas du benzoate de sodium et l'acétate de sodium cas on a une diminution des 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.

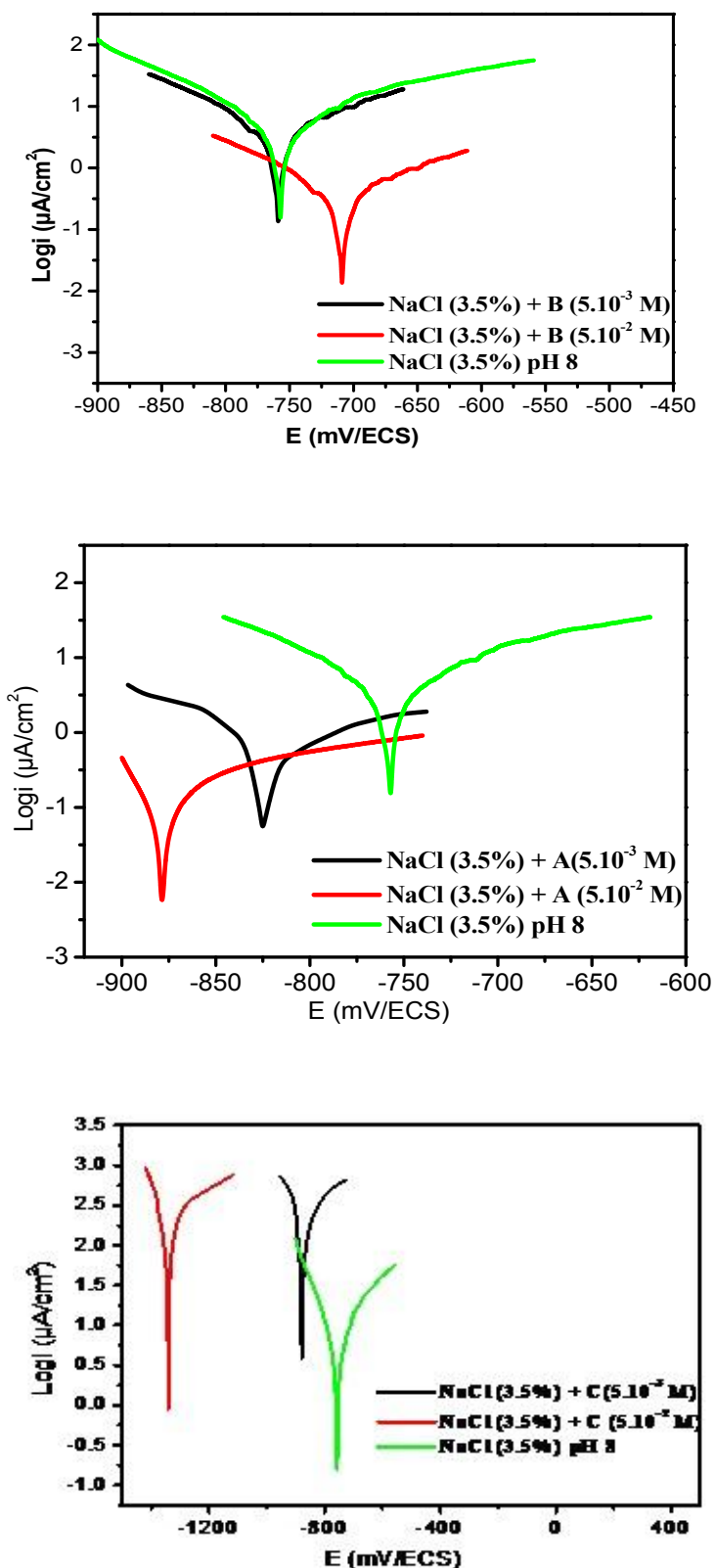


Figure (III.2.2) : courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium dans la solution NaCl (3.5%) avec et sans additifs (Acétate de sodium(A) ; Benzoate de sodium(B) et carbonate de sodium (C)) avec deux différentes concentrations après 40 min d'immersion $v_b = 5$ mV/s .

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

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).

Une inspection de ce tableau montre que l'acétate de sodium (A) et le benzoate de sodium (B) agissent comme inhibiteurs de corrosion.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur ont été calculés à partir de la relation suivante [9]

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

Avec τ : le taux d'inhibition.

où u_0 - la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur. u - la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tableau (III.3) : paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl 3.5%. en présence ou en absence d'additifs.

	Concentration	$E_{(corr)}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Vitesse de Corrosion ($\mu m/an$)	Taux d'inhibition τ
NaCl pH 8	3.5%	-757.6	5.580	57.73	/
Acetate de Sodium	5.10^{-2} M	-878.5	0.25	3.018	95.51
	5.10^{-3} M	-831.3	1.78	18.237	68
Benzoate de sodium	5.10^{-2} M	-710.3	0.22	2.27	96
	5.10^{-3} M	-759.1	4.43	45.832	21
Carbonate de sodium	5.10^{-2} M	-1341.8	68.52	801.4	/
	5.10^{-3} M	-879.4	33.46	391.4	/

III.2.3. Diagramme d'impédance

La **Figure (III.2.3)**, présente les diagrammes d'impédance de l'alliage 2017A obtenus au potentiel de corrosion en présence ou en absence d'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C). Les résultats sont représentatifs de l'efficacité des composés (A) et (B) déjà observée sur les courbes de polarisation. La résistance de polarisation, vue sur le diagramme de l'impédance aux basses fréquences, est la plus élevée en présence d'additifs acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) est supérieure à celle obtenue sans inhibiteur pour les deux concentrations. 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 à l'inverse des deux composés (A) et (B), l'ajout de carbonate de sodium à la solution NaCl (3.5%) conduit à une diminution de la boucle capacitive et l'apparition d'une branche de Warburg pour les faibles fréquences indiquant la contribution d'un processus de diffusion.

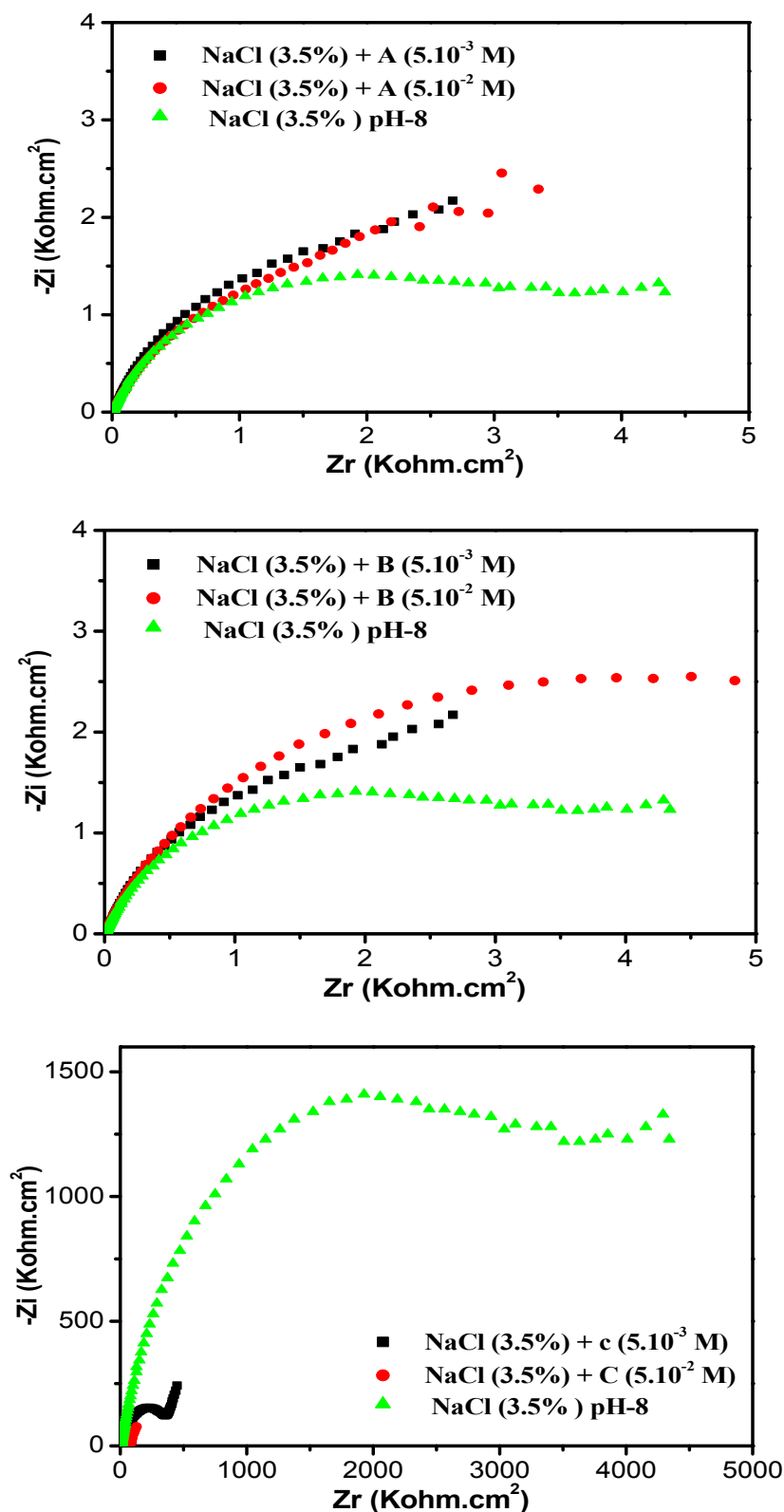


Figure (III.2.3) : diagrammes d'impédance de l'alliage 2017A obtenus au potentiel de corrosion en présence ou en absence d'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C).

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, 90 et 180 minutes.

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 (A) et (B).

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'acétate de sodium se déplace vers des valeurs plus nobles dans les premières 90 minutes, mais après le potentiel tend vers des valeurs plus négatives qui pourra être attribuée à une rupture de la couche protectrice Figure (III.3.1). de plus, la valeur du potentiel libre est plus noble que dans le cas de NaCl seul. Tandis que pour la solution de NaCl contenant le benzoate de sodium, le potentiel libre diminue avec l'augmentation du temps d'immersion dès les premières 40 minutes. Cette diminution peut être liée à l'attaque de la surface métallique.

Tableau (III.4) : 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 8)	40	--654.18
	90	-634
	180	-815
Acétate de Sodium (A)	40	-620.12
	90	-618
	180	-738
Benzoate de sodium (B)	40	-626.01
	90	-638
	180	-723

Que l'on soit ou non en présence d'additif, de manière générale les densités de courant de corrosion augmentent avec le temps d'immersion. La variation est beaucoup moins marquée dans le cas de NaCl seul.

Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion sont résumés dans Tableau (III.5).

Tableau (III.5) : Les paramètres de corrosion en fonction de la durée d'immersion

	Temps d'immersion (min)	$E_{(corr)}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	Vitesse de Corrosion ($\mu m/an$)	Taux d'inhibition
NaCl	40	-702.3	0.7788	8.057	
	90	-805.4	12.44	145.6	
	180	-838.3	13.73	160.7	
Benzoate de sodium	40	-710.3	0.22	2.27	96
	90	-773.1	1.40	16.37	88.77
	180	-780.2	5.41	63.27	60.60
Acétate de Sodium	40	-878.5	0.25	3.018	95.51
	90	-738.8	1.65	19.41	86.73
	180	-719.0	5.37	62.89	55.57

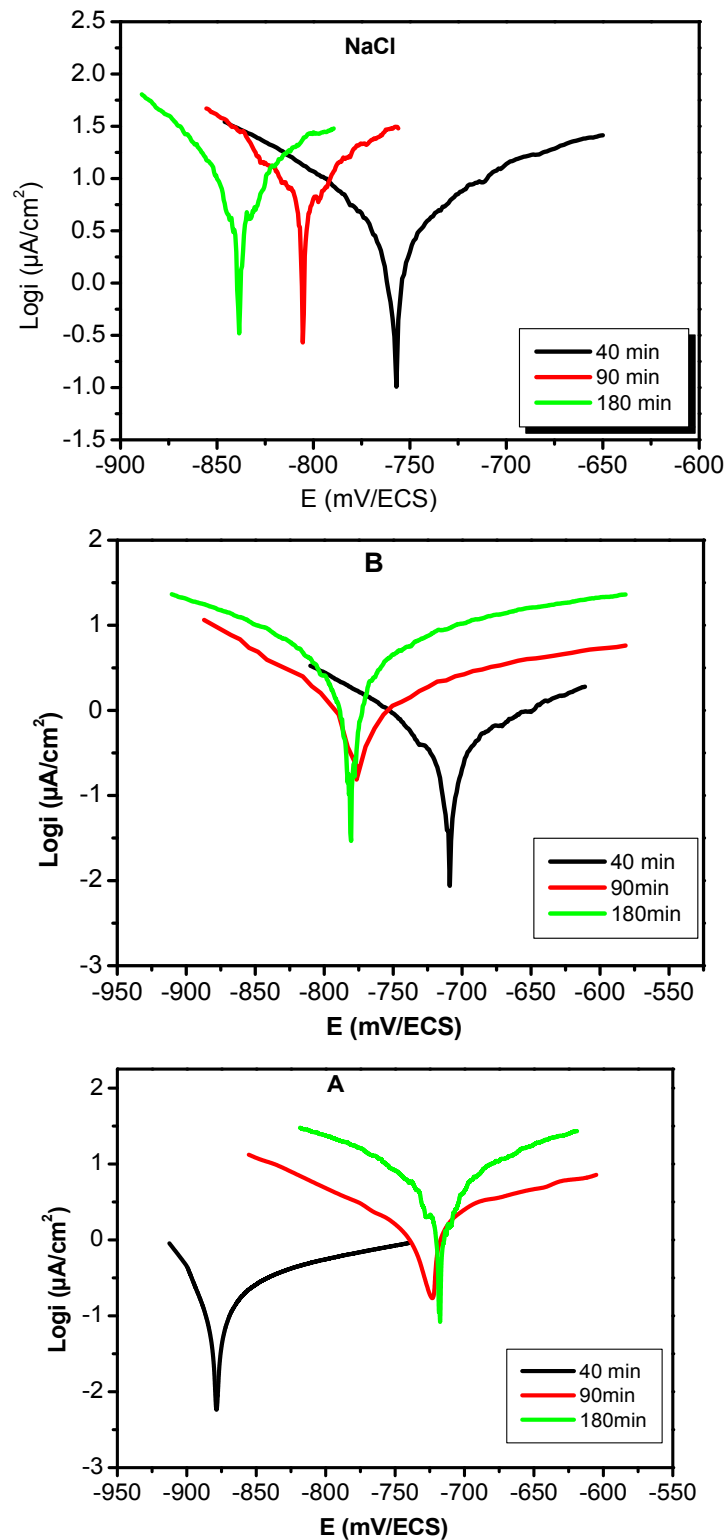


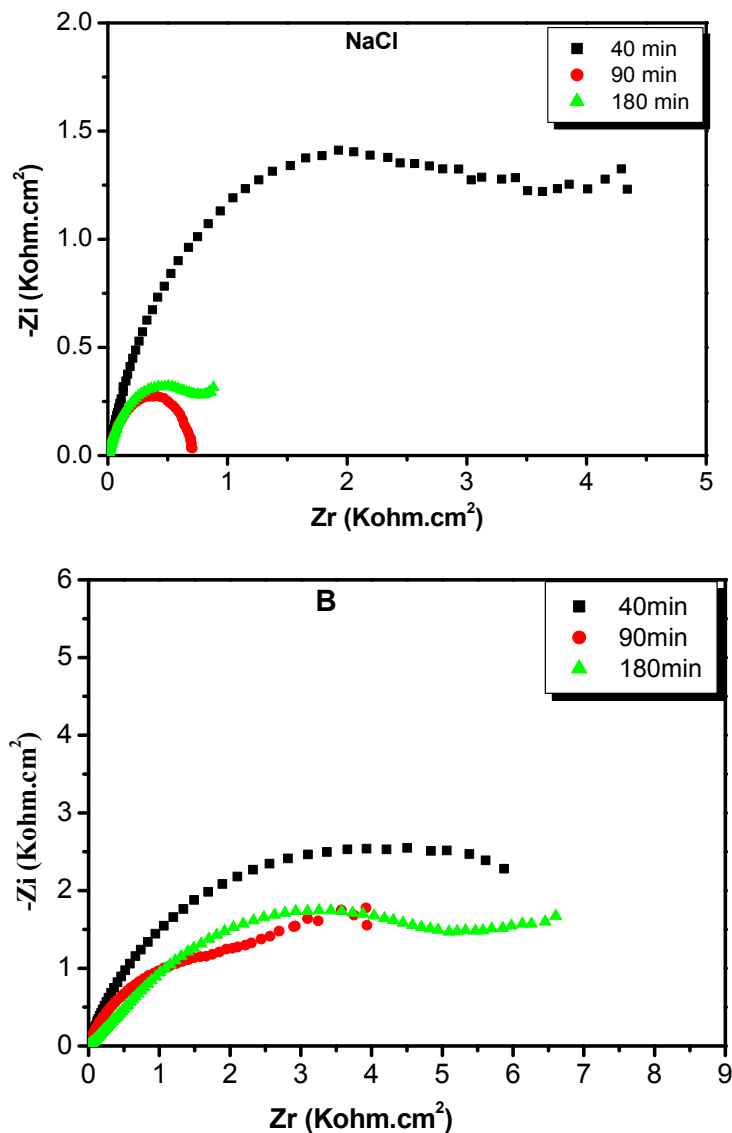
Figure (III.3.1) : Courbes de polarisation d'une électrode d'alliage aluminium dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs. Effet du temps d'immersion.

III.3.2. Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion

Les spectres d'impédance électrochimiques obtenus à 25°C en milieu: NaCl sans et avec additifs (benzoate de sodium et acétate 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 est beaucoup plus marquée pour le NaCl et moins significative pour le NaCl avec l'acétate de sodium.

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



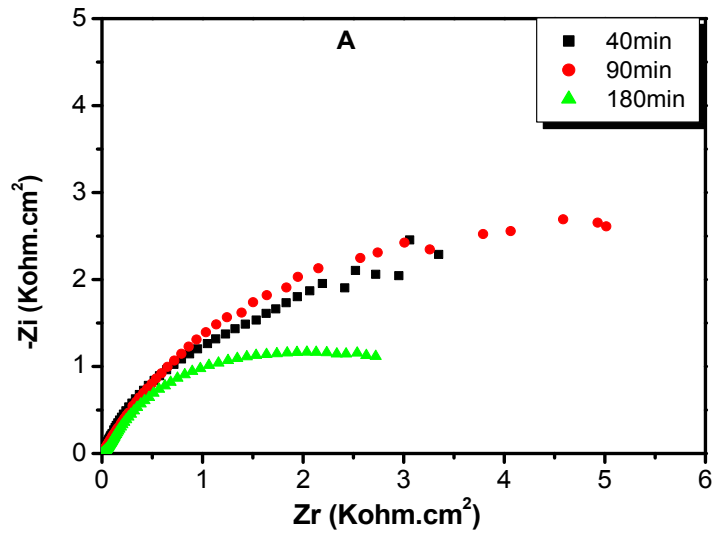


Figure (III.3.2) : courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion.

Conclusion

Conclusion

Cette étude sur le comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017A dans différents milieux nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- ✓ Etant donné la relation existant entre Le pH de la solution électrolytique et le comportement à la corrosion de l'aluminium, une étude a été conduite pour les valeurs du pH 4,6,4 et 8 en fixant la concentration du NaCl à 3.5% et l'effet du pH sur les différents paramètres électrochimiques a été déterminé. Les résultats obtenus montrent clairement que l'alliage d'aluminium 2017A est fortement corrosif aux pH acide et basique par rapport aux pH neutre
- ✓ Par ailleurs, il a été trouvé que le processus d'inhibition de la corrosion de l'alliage 2017A est meilleur pour les solutions électrolytiques NaCl 3.5% avec les additifs Acétate de sodium et Benzoate de sodium, pour les quelles l'efficacité optimale est de l'ordre de 95.51%et 96% respectivement obtenues avec une concentration de $5 \cdot 10^{-2}M$
- ✓ L'étude par spectrométrie d'impédance montre clairement l'augmentation de l'impédance de la demi boucle capacitive avec l'ajout de l'acétate de sodium et le benzoate de sodium à la solution de NaCl 3.5% ce qui est en accord avec l'augmentation de la résistance de l'alliage, confirmant ainsi les résultats de l'étude électrochimique.
- ✓ On note que le taux d'inhibition des deux additifs diminue avec le temps d'immersion..
- ✓ Le taux de corrosion de l'alliage de l'aluminium augmente avec l'ajout du carbonate se sodium quelque soit la concentration.

Références

Bibliographique

Références bibliographique

- [1] C.Vargel : Corrosion de l'aluminium. Dunod, (1999).
- [2] Asm Metals Handbook.– Corrosion of Aluminium and Aluminium alloys. Vol. 13, 583-609, Metals Handbook, 9th edition ASM Intl.Ohio (1987).
- [3] M. Reboul.– Mémoires et Études Scientifiques,Revue de Métallurgie, 61-74 (1987).
- [4] Pechiney Rhenalu.– Demi-produits Aluminium (1997).
- [5] Vargel, C., “Corrosion of Aluminium”, Elsevier Inc, New York.658 p, (2004).
- [6] Yao, J.Y., Graham, D. A., Rinderer, B., Couper, M. J., “A TEM study of precipitation in Al-Mg-Si alloys, Micron, Vol. 32 , (2001), 865 - 870.
- [7] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1933).
- [8] J. Benard, A, Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs (1969).
- [9] M. Pourbaix. Diagramme potentiel-pH de l'aluminium. In : Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, pp. 169- 172.(1963).
- [10] J. O'M. Bockris et Lj. V. Minevski. On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys. Journal of Electroanalytical Chemistry vol. 349, n° 1-2, pp. 375-414.(1993).
- [11] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre lacorrosion (une approche scientifique et technique), Presses Polytechniques et universitaires, Romandes (2004).
- [12] S. Audiso., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages:corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, (1984).
- [13] D. Landolt, – Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5, (1993).
- [15] J. P.MILLET, - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008).
- [14] Nace, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 1, 79-80, 1965;
- [16] Nace Glossary of Corrosion-Related Terms, NACE Corrosion Engineer's Reference Book, NACE International Third Edition, (2002).
- [17] A. Fiala, thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat D'état en Chimie, Faculté des sciences, Département de Chimie Université MentouriConstantine, (2007).
- [18] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques etUniversitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [19] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press,New York (1970).

Références bibliographique

- [20] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. by C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).
- [21] M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995).
- [22] D. Landoct, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp.188-200. ISBN 2-88074-245-5 (1993).
- [23] C. Vargel. Corrosion de l'aluminium, Edition. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, (2002).
- [24] P. Bommersbach, P., Thèse de Doctorat, Evolution des propriétés d'un Film Inhibiteur de Corrosion Sous l'Influence de la Température et des Conditions hydrodynamiques, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [25] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, (1983).
- [26] J. Wang, Analytical electrochemistry, Edit. Wiley-VCH, 3ème Edit, (2006).
- [27] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, methods and applications, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [28] J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems, Wiley, New York, (1986).
- [29] J.T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Electrochim. Acta, 51 (2006) (1960).