

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 matériaux

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme
de :MASTER

Par: KHADRAOUI Soheyb

Intitulé

**Comportement électrochimique de l'alliage
d'aluminium en milieu d'acide chlorhydrique.
Effet d'inhibiteur**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr F. NESSARK	Université de M'sila	Président
Dr C. MOKRANI	Université de M'sila	Rapporteur
Dr S. YOUSFI	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021

REMERCIEMENTS

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

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

On veut également remercier **Dr. NESSERAK Faiza**, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens également à remercier le **Dr YOUSFI S** et l'équipe des laboratoires pédagogiques, dont le premier est **Mr. Arioua N**.

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches, amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire et doctorants **Merabet S**, **Saoudi A** et **Megherbi H** qui m'ont beaucoup appris sur les défis à relever dans le monde des recherches expérimentales.

Enfin, Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- *A Mes chers parents, mon père **Brahim** et mon mère **Zemouri A** Qui m'a toujours souhaité le succès.*
- *Aux personnes qui ont partagé la plus part de ce parcours avec moi, mes meilleurs amis (**HAFIDI Abdelbassit, ACHOUCHE Zakaria** ...).*
- *A tous ceux qui me sont chers des deux spécialités **Ch-Des-Matériaux**.*
- *A tous les étudiants se spécialisant en chimie des matériaux, je leur souhaite de bénéficier de cette recherche et bonne chance.*
- *Au personnel du Département de chimie et du Collège sciences de la matière.*

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. Revue bibliographique	2
I.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages	2
I.1.1. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages	2
I.1.1.1. Propriétés physico-chimiques	2
I.1.1.2. Propriétés chimiques	3
I.1.1.3. Propriétés mécaniques	4
I.1.1.4. Propriétés électrochimiques	4
I.1.2. Les alliages d'aluminium	6
I.2. La corrosion des métaux	8
I.2.1. Les différents types de corrosion	9
I.2.1.1. La corrosion uniforme	9
I.2.1.2. La corrosion localisée	9
I.3. Protection contre la corrosion	10
I.3.1. Définition inhibiteur	10
I.3.2. Classification des inhibiteurs	11
I.3.2.1. Selon leur nature chimique	11
I.3.2.2. Selon leur mode d'action	12
I.3.2.3. Selon la nature électrochimique du processus	12
I.3.3. Fonctions essentielles	13
I.4. Synthèse bibliographique et objectifs de travail	13
Chapitre II. Partie expérimentale	14
II.1. Produits utilisés	14
II.2. Préparation de surface	14
II.3. Appareillage électrochimique et électrodes	14
II.3.1. Montage et cellule électrochimique	14
II.3.2. Matériaux d'électrodes	15
II.3.2.1. Electrode de travail	15
II.3.2.2. Electrode de référence	16

II.3.2.3. Electrode auxiliaire.....	16
II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations	16
II.4.1. Potentiel libre ou potentiel à l'abandon	16
II.4.2. La voltampérométrie	16
II.4.3. Les courbes de polarisation.....	17
II.4.3.1. Approximation exponentielle (lois de Tafel)	18
II.4.3.1. Approximation linéaire (mesure de la résistance de polarisation)	19
II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	19
Chapitre III. Résultats et discussions.....	21
III.1. Introduction.....	22
III.2. Comportement générale de corrosion d'Al6060 en milieu acide.....	22
III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon	22
III.2.2. Voltampérométrie cyclique.....	23
III.3. Effet d'inhibiteur EDTA disodique dihydraté.....	25
III.3.1. Evolution du potentiel à l'abandon	25
III.3.2. Résistance de polarisation.....	26
III.3.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	28
III.3.4. Courbes de polarisation de Tafel	31
Conclusion générale	33
Références bibliographiques.....	34

Introduction générale

Les alliages d'aluminium sont très couramment employés à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leurs légèretés. A titre d'exemple, un avion Airbus A380 est composé de 61% d'alliages d'aluminium. Cependant l'aluminium et ses alliages sont sensibles aux phénomènes de corrosion dans les environnements dans lesquels ils évoluent. Afin de limiter la dégradation des alliages d'aluminium en service, des inhibiteurs organiques généralement utilisés pour diminuer l'effet du milieu corrosif environnant.

La majorité des travaux publiés sont focalisés sur l'utilisation de l'aluminium pur comme matériaux d'électrode afin de contrôler la vitesse de corrosion, l'effet des inhibiteurs ou d'une espèce ajoutée à la matrice d'aluminium. Cependant, les travaux sur les alliages utilisés dans le secteur "bâtiment" sont très limités. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler, dans ce mémoire, sur un alliage de la famille Al-Mg-Si (Al 6060) ayant une importance capitale dans les applications dans l'industrie architecturale. Comme milieu corrosif nous avons choisi de travailler en milieu d'acide chlorhydrique largement utilisé dans le domaine de traitements de surface. L'effet d'acide **éthylènedinitrilotétraacétique sel disodique dihydraté (EDTA disodique dihydraté)** comme inhibiteur organique sur la corrosion d'aluminium est analysé par différentes méthodes électrochimiques.

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

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

Le chapitre II est réservé à la description des méthodes et des conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail pour l'étude du comportement à la corrosion mais également pour lutter contre la corrosion de l'alliage d'aluminium Al 6060.

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

Enfin, nous avons présenté une conclusion générale pour résumer l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I. Revue bibliographique

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

L'élément aluminium a été découvert en 1825. Il est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. L'aluminium est le troisième élément le plus abondant juste après le silicium et l'oxygène [1]. Sa production industrielle n'a commencé qu'au début du 20^{ème} siècle. Dès 1960, l'aluminium devient le premier des métaux non ferreux et le métal le plus utilisé après le fer et ces alliages.

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

- Construction des véhicules et équipements de transports.
- Construction aéronautique.
- Bâtiment et équipement de territoire (menuiserie métallique).
- Equipement domestique et de bureautique, etc.

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

D'une manière générale, les propriétés de l'aluminium dépendent de sa pureté. Cela peut varier de l'aluminium ordinaire de pureté commerciale à l'aluminium super pur (99,9995%).

I.1.1.1. Propriétés physico-chimiques

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, non toxique (le cation Al^{3+} possède une toxicité non négligeable), de masse volumique 2.698 g/cm^3 à 25°C (pour l'aluminium de pureté supérieur à 99.99%) [4]. Le cristal d'aluminium présente une structure cubique à face centrée de paramètre de maille de 4.04912 \AA à 298 K [4]. Cette structure est la seule forme stable dans l'état solide [4].

Le **Tableau I.1** donne les propriétés physico-chimiques d'aluminium pur. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 660°C et 2277°C . L'étendue du domaine liquide est responsable des bonnes propriétés de fonderie des alliages légers [4]. La valeur généralement acceptée pour la conductivité électrique de l'aluminium de pureté 99,996 % à la

Chapitre I : Revue bibliographique

température ambiante est : $2,6548 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ [4], soit 64.94% de celle du cuivre [3]. A la température ambiante, la valeur de $237 \text{ W} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ est admise pour la conductivité thermique de l'aluminium non allié [4].

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

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

Propriétés d'aluminium	
Masse volumique	2698 kg / m^3
Point de fusion	$660 \text{ }^\circ C$
Point d'ébullition	$2477^\circ C$
Conductivité thermique	237 W/m.K
Coefficient de dilatation linéique	$23 \cdot 10^{-6}$
Capacité thermique massique	900 j / mol . k
Capacité thermique molaire	$24.29 \text{ j / mol . k}$
Résistivité électrique	$2.6548 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ a $25^\circ C$
Conductivité électrique	$37,66 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$

I.1.1.2. Propriétés chimiques

Bien que l'aluminium soit l'un des métaux commerciaux les moins nobles, il est remarquablement stable dans de nombreux environnements oxydants. Au contact de l'oxygène, l'aluminium forme un film d'oxyde appelée oxyde d'aluminium [2, 3]. Cette couche protège efficacement l'aluminium contre la corrosion.

***Réaction avec l'air.** L'aluminium ne réagit pas avec l'air car sa surface est recouverte d'une fine couche d'oxyde qui le protège contre les attaques par le milieu environnant. Cependant, dans le cas où la couche d'oxyde est endommagée et le métal d'aluminium est exposé, il réagit à nouveau avec l'oxygène amphotère en formant ainsi la couche d'oxyde [5].

* **Réaction avec les acides.** L'aluminium réagit facilement avec les acides minéraux pour former des solutions contenant l'ion Al(III) avec libération d'hydrogène gazeux (H_2) [1, 3]:



Chapitre I : Revue bibliographique

Dans le cas de l'acide sulfurique concentré et chaud, il réagit agressivement avec lui et en cas de réaction avec l'acide nitrique, il réagit passivement en formant une couche protectrice d'oxyde sur sa surface d'oxyde d'aluminium [3], mais en enlevant cette couche, la réaction peut se poursuivre en chauffant, formant du nitrate d'aluminium, et des gaz sont libérés, selon la qualité de l'acide, qu'il soit dilué ou concentré [3].

***Réaction avec les alcalis.** L'aluminium réagit avec les alcalis pour former des aluminates avec la libération d'hydrogène gazeux (H_2). L'électronégativité comparable de l'oxygène et de l'aluminium permet à l'aluminium de former des liaisons covalentes avec l'oxygène. Cela peut être considéré comme une raison importante de la formation d'aluminates. Par exemple, l'aluminium réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium concentrée chaude pour produire une solution incolore de tétrahydroxoaluminate de sodium avec le dégagement de gaz dihydrogène [3].

I.1.1.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'aluminium sont très sensibles à son degré de pureté. Par exemple, l'aluminium de pureté 99.95%, possède une dureté de 20 HB (dureté Brinell), une charge de rupture d'environ 50 à 60 N/mm^2 et un module d'élasticité de 6700 à 6900 kg/mm^2 [4, 6]. Ainsi, son utilité en tant que matériau de structure sous cette forme est quelque peu limitée. L'aluminium se dilate deux fois plus que le fer, son coefficient de dilatation est de $24.10^{-6} mm/^\circ C$ pour le domaine de température compris entre $20^\circ C$ et $100^\circ C$ [4].

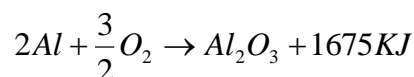
Des améliorations des propriétés mécaniques peuvent être obtenues en alliant de l'aluminium avec de petits pourcentages d'un ou plusieurs autres éléments tels que le manganèse, le silicium, le cuivre, le magnésium ou le zinc. A titre d'exemple, le coefficient de dilatation de l'aluminium est influencé aussi par l'addition des éléments par exemple : une variation du coefficient de dilatation de 0.55%, 0.32% et 0.33% pour l'addition d'un pourcentage massique de Mg, Zn et Cu, respectivement [4, 5].

I.1.1.4. Propriétés électrochimiques

La valeur très négative du potentiel standard du couple Al^{3+}/Al ($E^\circ = -1.66V/ENH$) indique que l'aluminium est un métal très réactif. Cette forte réactivité conduit dans la plupart des milieux à la formation d'un film d'oxydation passif. Pratiquement, le potentiel de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux à $25^\circ C$ est de l'ordre de $-0.5V/ENH$ [3]. Cette différence très importante entre ces deux potentiels est due à la présence, à la surface du métal, d'un film d'oxyde Al_2O_3 qui se forme spontanément dès que l'aluminium entre en contact avec un oxydant

Chapitre I : Revue bibliographique

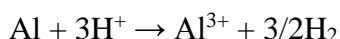
(oxygène, eau). Il s'oxyde selon la réaction [3, 5]:



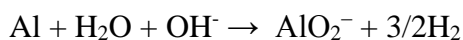
La présence de ce film continu d'aluminium rend le métal passif (formation d'une barrière) et l'isole de leur environnement. En fait, c'est lui qui "contrôle" les échanges entre le métal et son environnement.

La Figure I.1 présente le diagramme d'équilibre tension-pH dans l'eau à 25°C de l'aluminium. Ce diagramme renseigne sur l'état de l'aluminium pur dans l'eau en fonction du pH et du potentiel auquel il se trouve. L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la zone de potentiel du domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, selon la valeur du pH, trois cas peuvent se présenter [5].

- ◆ Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction suivante,



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



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

- ◆ Pour des pH proches de la neutralité (entre 4,0 et 9,0), l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 de l'ordre de quelques nm d'épaisseur. Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température) [5].

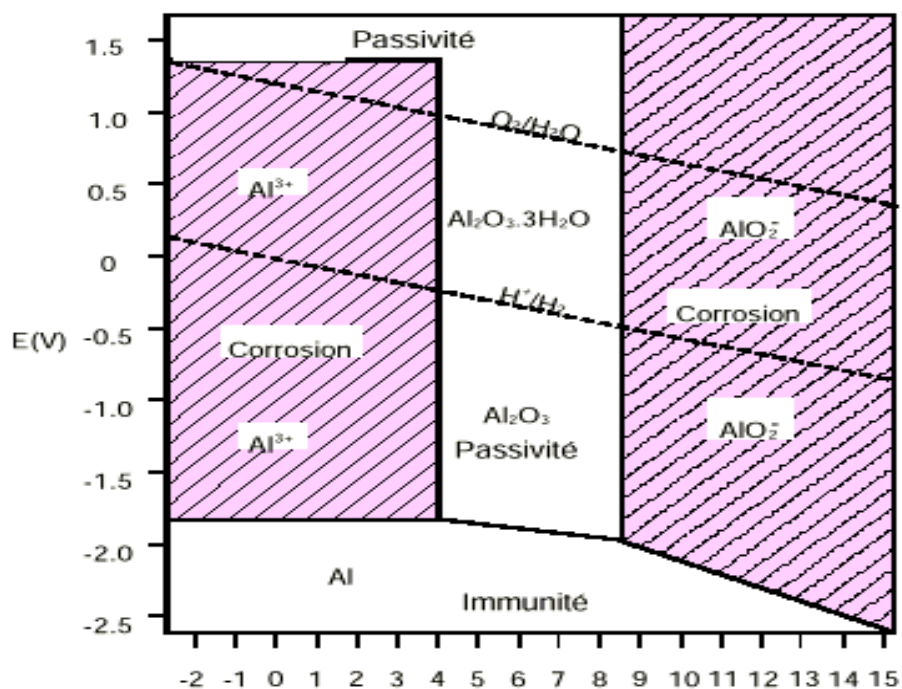


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système aluminium-eau à 25 °C [5].

I.1.2. Les alliages d'aluminium

Les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages d'aluminium dépendent de la composition et de la microstructure de l'alliage. L'ajout d'éléments sélectionnés à l'aluminium pur améliore considérablement ses propriétés et son utilité. Pour cette raison, la plupart des applications d'aluminium utilisent des alliages ayant un ou plusieurs ajouts élémentaires. Les principaux ajouts d'alliage utilisés avec l'aluminium sont le cuivre, le manganèse, le silicium, le magnésium et le zinc [7]. D'autres éléments sont également ajoutés en plus petites quantités pour le reconditionnement du grain et pour développer des propriétés spéciales. La quantité totale de ces éléments peut constituer jusqu'à 10% de la composition de l'alliage. Les alliages d'aluminium les plus répandus sont : Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Si, Al-Mg-Si, ainsi que Al-Zn-Mg-Cu. A l'état d'équilibre tous ces alliages forment une solution solide faiblement alliée et des phases intermétalliques comme Al_2Cu (θ), Mg_2Si (β).

La classification des alliages d'aluminium s'effectue généralement selon les normes de l'"Aluminium Association des Etats-Unis". Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries [8]:

Chapitre I : Revue bibliographique

- 1XXX : composition non alliée (pure) contrôlée, utilisée principalement dans les industries électriques et chimiques.
- 2XXX : Alliages dans lesquels le cuivre est le principal élément d'alliage. Les alliages de la série 2xxx sont largement utilisés dans les avions où leurs hautes résistances.
- 3XXX : Alliages dans lesquels le manganèse est le principal élément d'alliage, utilisés comme alliages à usage général pour des applications architecturales et divers produits.
- 4XXX : Alliages dans lesquels le silicium est le principal élément d'alliage, utilisé dans les baguettes de soudage et les tôles de brasage.
- 5XXX : Alliages dans lesquels le magnésium est le principal élément d'alliage, utilisés dans les coques de bateaux, les passerelles et autres produits exposés aux environnements marins.
- 6XXX : Alliages dans lesquels le magnésium et le silicium sont les principaux éléments d'alliage, couramment utilisés pour les extrusions architecturales.
- 7XXX : Alliages dans lesquels le zinc est le principal élément d'alliage (bien que d'autres éléments, tels que le cuivre, le magnésium, le chrome et le zirconium, puissent être spécifiés), utilisés dans les composants structurels d'aéronefs et d'autres applications à haute résistance. Les séries 7XXX sont les alliages d'aluminium les plus résistants, avec des limites d'élasticité $\geq 500\text{MPa}$ possibles.

Le premier chiffre indique le groupe auquel appartient l'aluminium ou l'alliage [8]:

- le chiffre 1: concerne l'aluminium pur dont le titre est supérieur à 99,00 %,
- les chiffres 2 à 8: concernent les alliages et identifient la nature de l'élément principal d'addition ainsi que le groupe auquel appartient l'alliage :
 - 2 : élément principal d'addition : cuivre.
 - 3 : élément principal d'addition : manganèse.
 - 4 : élément principal d'addition : silicium.
 - 5 : élément principal d'addition : magnésium.
 - 6 : éléments principaux d'addition : magnésium + silicium.
 - 7 : élément principal d'addition : zinc.
 - 8 : autres éléments.

Alors que le second chiffre:

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

En fin les deux derniers chiffres:

Chapitre I : Revue bibliographique

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

Exemples :

- la pureté de l'alliage dans les alliages de la série 1XXX
$$\text{Al 1050} = 99,5\%, \quad \text{Al 1070} = 99,7\%, \quad \text{Al 1100} = 99\% \text{ Al}$$
- Le **second chiffre** correspond aux variantes de l'alliage de base, brevetées pour des applications particulières, exemple : 7175, 7475 variantes du 7075.

I.2. La corrosion des métaux

Par définition, la corrosion des matériaux est une dégradation électrochimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. Réellement, les processus de corrosion dépendent des facteurs suivants [9]:

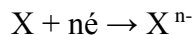
- ▶ La nature et la composition du matériau.
- ▶ L'environnement et ses caractéristiques chimiques.
- ▶ La température.

La corrosion d'un métal est le résultat de deux réactions simultanées en équilibre électrique [10]:

- * L'oxydation du métal, entraînant une perte d'électrons, selon la réaction fondamentale



- * La réduction du moteur de corrosion (ion, oxygène, etc) présent dans la solution aqueuse selon la réaction fondamentale



Les réactions d'oxydation et de réduction se déroulent en des sites distincts de la surface métallique.

Dans les conditions de corrosion naturelle, c'est-à-dire sans source externe de courant électrique, le système formé par le métal et la solution aqueuse constitue un circuit électrique ouvert. En utilisant la loi de Faraday : $m = \frac{M}{nF} It$

On peut donc déterminer la perte de masse (ou la vitesse de corrosion). Ce calcul n'a de sens que si la corrosion est uniforme.

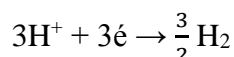
Chapitre I : Revue bibliographique

En termes simplifiés, l'oxydation de l'aluminium dans l'eau se déroule selon l'équation:



Cette réaction est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents dans la solution, qui capturent les électrons libérés. Dans les milieux aqueux courants avec un pH proche de neutre comme l'eau douce, l'eau de mer et l'humidité, il peut être démontré par des considérations thermodynamiques que seules deux réactions de réduction peuvent se produire [9, 10]:

► **Réduction des protons H^{+} :**



► **Réduction de l'oxygène dissous dans l'eau :**

- en milieu alcalin ou neutre: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$
- en milieu acide: $\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

I.2.1. Les différents types de corrosion

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

I.2.1.1. La corrosion uniforme

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

I.2.1.2. La corrosion localisée

a. La corrosion par piqûres

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

b. La corrosion caverneuse

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

Chapitre I : Revue bibliographique

c. La corrosion galvanique

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

d. La corrosion inter-granulaire

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

e. La corrosion sous contrainte

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

I.3. Protection contre la corrosion

I.3.1. Définition inhibiteur

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

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

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

Il existe divers moyens de prévention focalisée sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons voir le dans la figure I.2. Parmi ces moyens de protection contre la corrosion, les inhibiteurs sont largement utilisés dans les liquides.

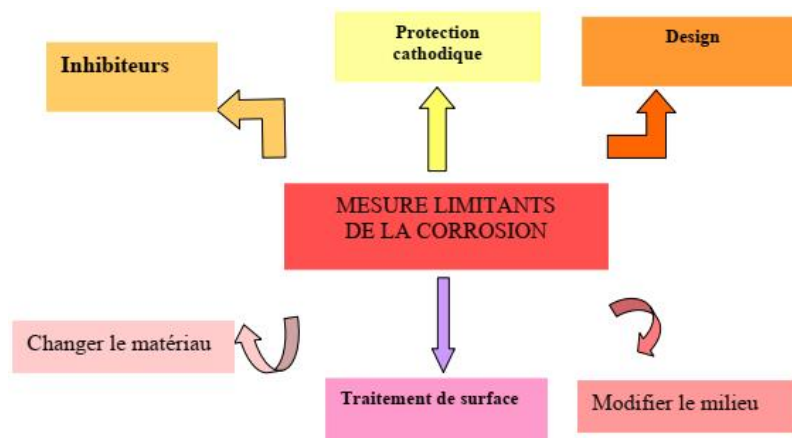


Figure I.2. Moyens de prévention de la corrosion.

I.3.2. Classification des inhibiteurs

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

I.3.2.1. Selon leur nature chimique

(a) Les inhibiteurs organiques

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

Les inhibiteurs organiques agissent par [14]:

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

b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

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

Chapitre I : Revue bibliographique

problèmes pour l'environnement [13, 15].

Les inhibiteurs inorganiques peuvent agir :

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

I.3.2.2. Selon leur mode d'action

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

I.3.2.3. Selon la nature électrochimique du processus

(a) Les inhibiteurs cathodiques

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

(b) Les inhibiteurs anodiques

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

(c) Les inhibiteurs mixtes

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

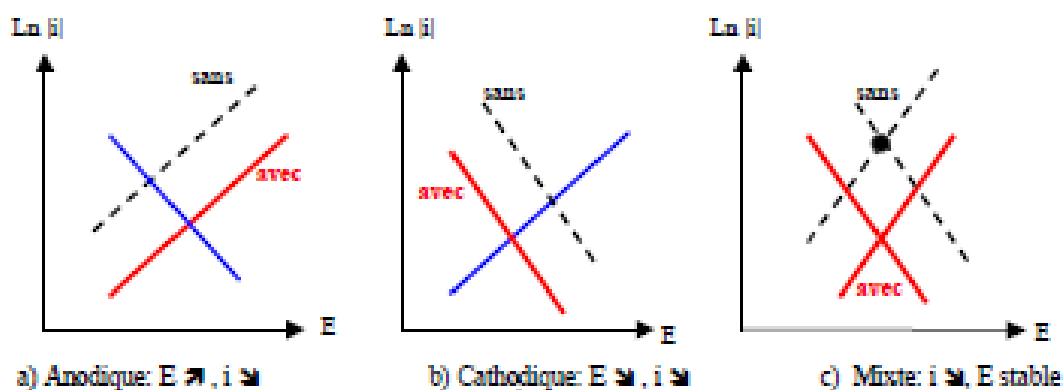


Figure I.7: Modes d'action électrochimique des inhibiteurs [13].

Chapitre I : Revue bibliographique

I.3.3. Fonctions essentielles [13]:

D'une manière générale un inhibiteur doit :

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

I.4. Synthèse bibliographique et objectifs de travail

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion d'aluminium en milieu acide [17, 22]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire [23, 24].

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion d'aluminium 6060 dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et de contrôler l'utilisation d'inhibiteurs organiques pour sa protection en ce milieu. Il se justifie également dans le cadre de l'utilisation de l'acide chlorhydrique comme agent décapant dans le domaine de génie chimique. A notre connaissance peu de travaux touchant l'étude de la corrosion et la protection contre la corrosion des alliages de la série 6000 ont été publiés. Donc, dans le présent travail, notre attention est focalisée sur l'étude de l'effet d'un hétérocycle (**EDTA disodique dihydraté**) comme inhibiteur sur la corrosion par piqure de l'alliage Al6060 dans l'acide chlorhydrique. Cette étude est menée par différentes techniques électrochimiques.

Chapitre II

Partie expérimentale

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits utilisés

Nous avons utilisés les produits chimiques suivants :

- Acide chlorhydrique (SIGMA-ALDRICH), pureté 37%, masse molaire 36.45 g/mol.
- **EDTA disodique dihydraté** (Biochem hemopharma), pureté 99%, masse molaire 372.24 g/mol. La figure II.1 présente la structure moléculaire de la substance utilisée comme inhibiteur.

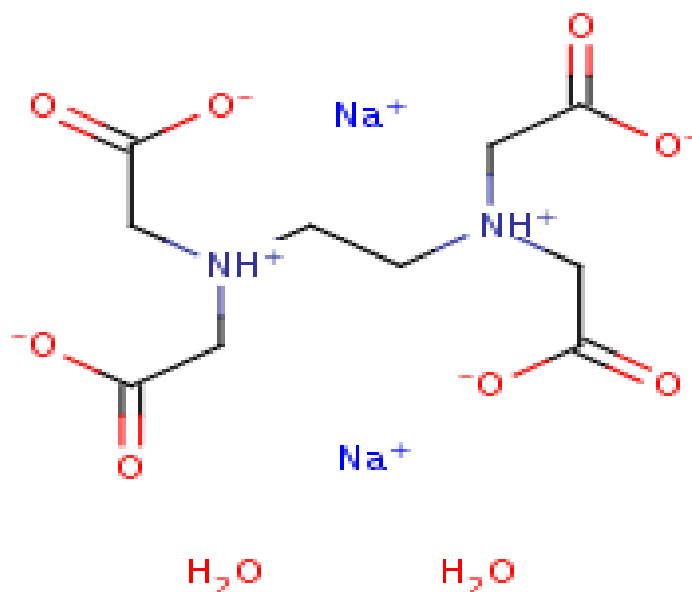


Figure II.1. La structure moléculaire de la molécule EDTA disodique dihydraté.

II.2. Préparation de surface

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons d'alliages d'aluminium ont été polis mécaniquement au papier SiC de granulométries successives: 1200, 2000 et 3000. Enfin, quelle que soit la gamme de polissage appliquée, l'électrode est ensuite rincée, abondamment, avec de l'eau distillée et transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

II.3. Appareillage électrochimique et électrodes

II.3.1. Montage et cellule électrochimique

Le montage utilisé est constitué d'un potentiostat/galvanostat (voltalab PGP201/PGZ402) et d'une cellule électrochimique à trois électrodes. Le montage comprend également un PC qui permet l'enregistrement et le traitement des résultats obtenus (Figure II.2).

Chapitre II : Partie expérimentale

Toutes les expériences d'électrochimie ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes, une électrode de travail d'Al6060, une contre électrode en platine et électrode de référence au calomel saturé. Toutes les expériences ont été effectuées.



Figure II.2. Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique à la température ambiante.

II.3.2. Matériaux d'électrodes

II.3.2.1. Electrode de travail

Au cours de cette étude, nous avons utilisé une électrode de travail d'aluminium Al6060. Le tableau II.1 donne la composition chimique de l'Al6060. Les échantillons d'alliage sont usinés sous forme de cylindre et celé dans un tube verre afin d'obtenir des surfaces circulaires de section surface de 0.1018 cm^2 . L'alliage 6060 contenant des éléments dont les teneurs sont : 0.3% Si, et 0.66% Mg et par la présence des traces des autres éléments (Mn, Cr, Cu, Pb, Bi...).

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

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

Chapitre II : Partie expérimentale

II.3.2.2. Electrode de référence

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

II.3.2.3. Electrode auxiliaire

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

II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations

II.4.1. Potentiel libre ou potentiel à l'abandon

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

II.4.2. La voltampérométrie

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

► **La voltampérométrie linéaire** est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I (Figure II.3a). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui caractérise des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la domaine de potentiels étudié.

► **La voltampérométrie cyclique** (CV: cyclic voltammetry) qui est basée sur un balayage linéaire aller/retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $I = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé (Figure II.3b). Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

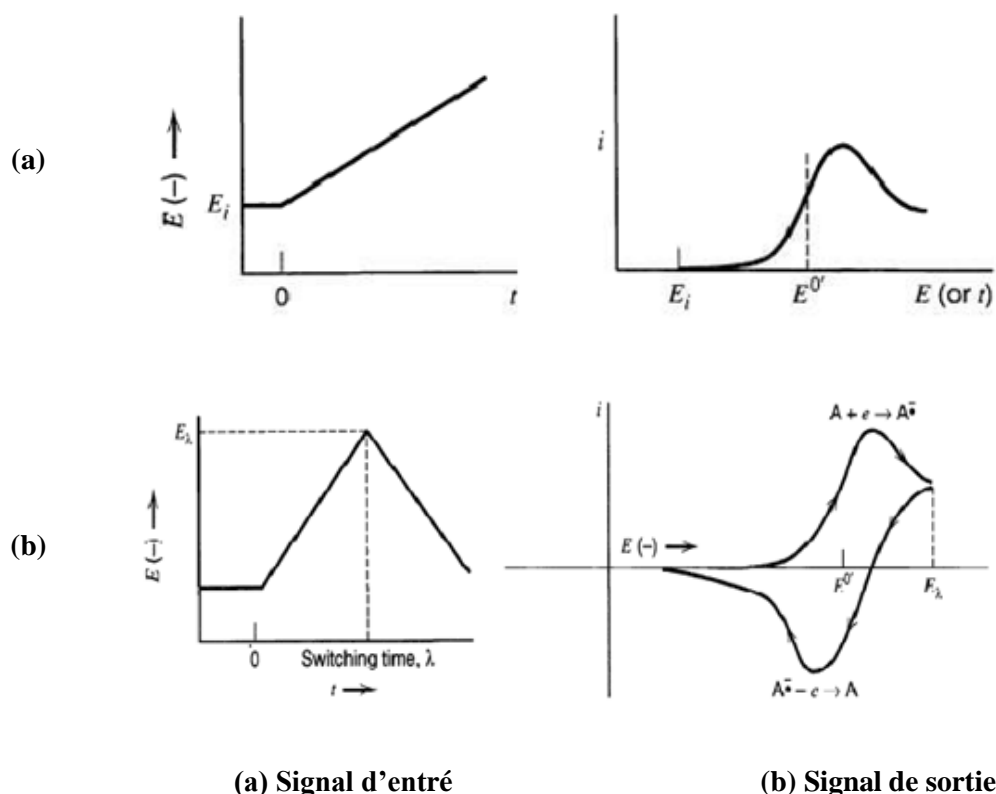


Figure II.3. Schéma représentant les signaux d'entré et de sortie de la voltampérométrie [26] (a) linéaire et (b) cyclique.

II.4.3. Les courbes de polarisation

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

$$I = I_c + I_a$$

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

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

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

Chapitre II : Partie expérimentale

II.4.3.1. Approximation exponentielle (lois de Tafel)

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

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

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

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

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

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

Si on représente la courbe de polarisation (Figure II.4) obtenue en coordonnées $E=f(\log i)$, l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler-Volmer.

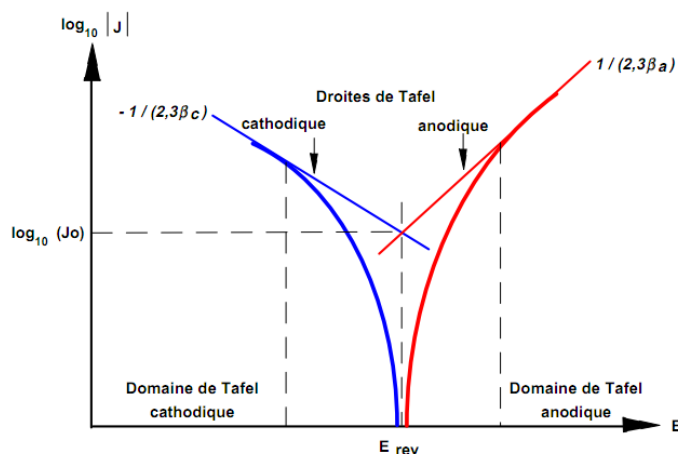


Figure II.4. Représentation graphique de droite de Tafel

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

Chapitre II : Partie expérimentale

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

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

Pratiquement, nous effectuons une variation du potentiel au maximum de $\pm 20\text{mV}$ autour du potentiel de corrosion avec une faible vitesse de balayage de potentiel. Pour une approximation linéaire, pour des faibles valeurs de la surtension, on développe la forme exponentielle sous forme d'une série du 1^{er} ordre ($e^x = 1 + x$). La pente ($\Delta I/\Delta E$) de la courbe $I = f(E)$ (Figure II.5) autour du potentiel de corrosion nous permet de déterminer la résistance de polarisation (R_p).

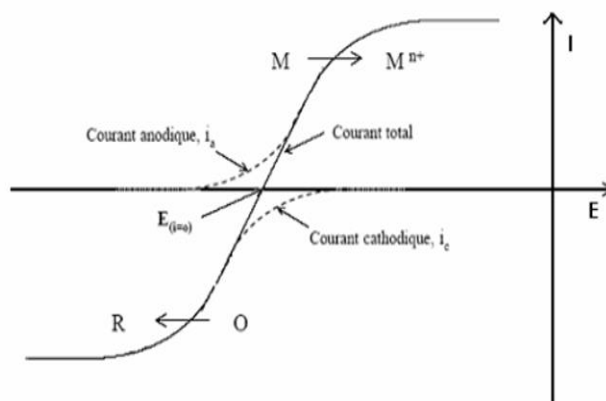


Figure II.5. Courbe de polarisation $I = f(E)$.

II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

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

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

Chapitre II : Partie expérimentale

(a) Transfert de charge

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure II.6a) [25, 27].

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

(b) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure II.6b). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

Chapitre II : Partie expérimentale

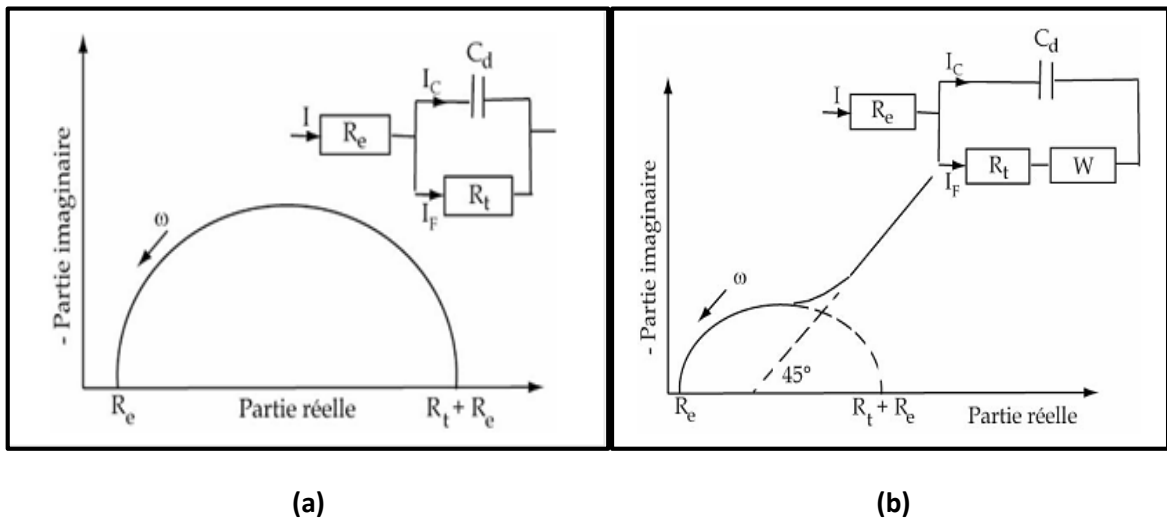


Figure II.6. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas (a) d'un processus de transfert de charge et (b) d'un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche infinie. Les circuits électriques équivalents pour chaque sont représentés également [27].

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans le présent chapitre de résultats, le comportement électrochimique de l'alliage Al6060 dans l'acide chlorhydrique en présence et en absence of inhibiteur de corrosion a été étudiée par des mesures différentes méthodes électrochimiques.

Au premier temps, nous avons contrôlé le comportement d'électrode d'Al6060 à la corrosion dans la solution de HCl avec différentes concentrations. Cette étude a été réalisée par suivie du potentiel à l'abandon et voltampérométrie cyclique (CV).

En second temps, nous avons orienté notre travail vers le contrôle de l'effet inhibitif de sel disodique dihydraté (EDTA) en milieu agressives d'acide chlorhydrique. Cette étude a été effectuée essentiellement par les courbes de polarisations de Tafel, la mesure de la résistance de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Cette étude présente, par rapport à l'aluminium, une particularité puisque l'alliage 6060 contient des éléments d'addition comme Mg et Si. Ces éléments améliorent les propriétés mécaniques d'aluminium mais forment des produits intermédiaires qui jouent un rôle essentiel dans la corrosion et la protection à la corrosion de l'alliage d'Al6060.

III.2. Comportement générale de corrosion d'Al6060 en milieu acide

III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon

La figure III.1 présente la variation du potentiel à l'abandon (E_{ab}) en fonction du temps d'immersion d'électrode d'Al6060 dans la solution aérée de HCl avec différentes concentrations. On observe que le tracé $E_{ab} = f(\text{temps})$ décale dès le début vers des valeurs positives puis il tend vers une valeur stationnaire pour les longues durées d'immersion. Ce décalage est attribuable à la formation d'un film bloquant sur la surface d'aluminium. On constate également qu'avec l'augmentation de la concentration en acide conduit à un déplacement de la totalité des tracés $E_{ab} = f(\text{temps})$ vers des valeurs plus négatives de potentiel. Ceci indique la dissolution de substrat métallique.

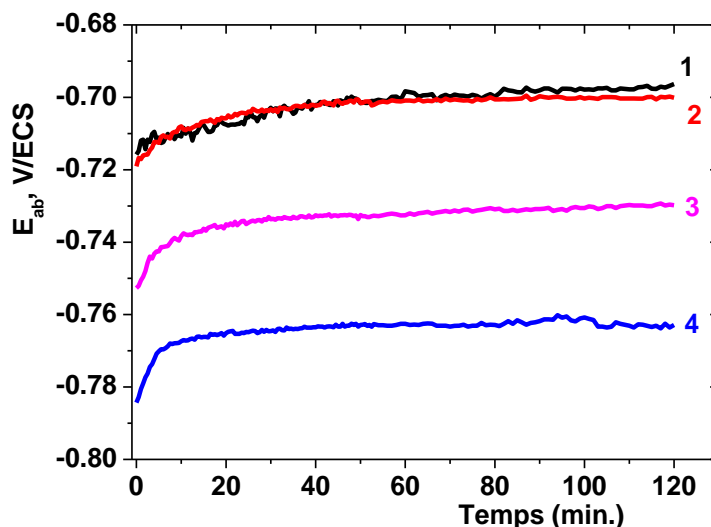


Figure III.1. Variation du potentiel à l'abandon (E_{ab}) d'électrode d'Al 6060 dans la solution aérée d'acide chlorhydrique de différentes concentrations. (1) 0.25M, (2) 0.5M, (3) 1.0M et (4) 2.0M.

III.2.2. Voltampérométrie cyclique

La figure III.2 présente quatre voltampérogrammes cycliques (VCs) d'électrode d'Al dans la solution d'acide chlorhydrique de différentes concentrations obtenus avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Ces courbes sont tracées entre -1.2 et -0.4V/ECS. Il est observable que l'allure générale de ces VCs est similaire. Après le potentiel de densité de courant nulle ($E_{I=0}$), on constate l'augmentation rapidement du courant de potentiel. Il est remarquablement observable que la densité de courant au balayage de retour est plus importante qu'on aller ce qui montre l'attaque de la surface d'Al et la formation des piques pour les concentrations inférieures ou égales à 1M. Contrairement, l'électrode d'aluminium au contact d'une solution concentrée de 2M HCl présente un comportement différent où le courant au balayage retour est moins important que celle de l'aller ce qui montre que la surface d'Al est recouverte par une couche d'oxyde d'Al.

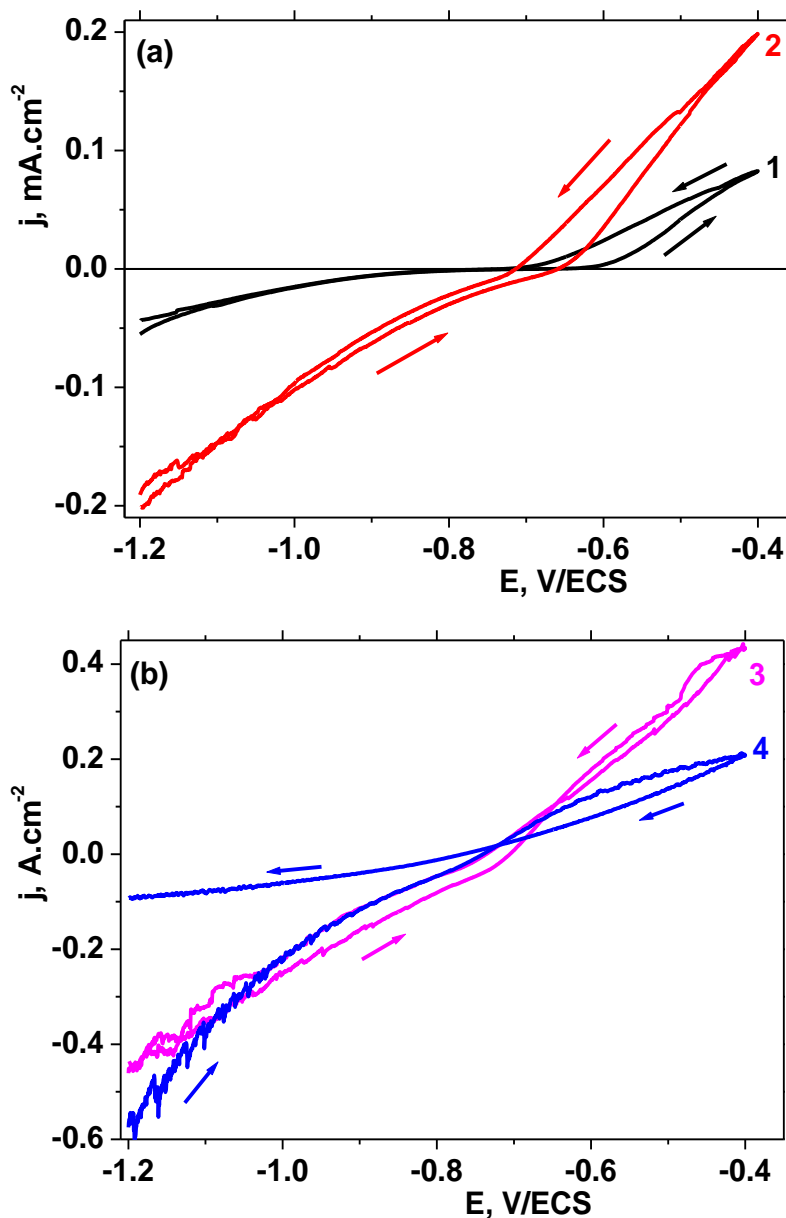


Figure III.2. Voltampérogrammes cycliques d'électrode d'Al 6060 dans la solution aérée d'acide chlorhydrique de différentes concentrations. (1) 0.25M, (2) 0.5M, (2) 1.0M et (4) 2.0M.

La figure III.3 présente l'évolution de courant cathodique mesuré au potentiel égale à -1.1V en fonction de concentration en HCl. On remarque à partir de cette figure que les densités de courant cathodique augmentent avec de l'augmentation de la concentration d'acide pour une vitesse de balayage fixe. Ceci démontre que le dégagement gazeux augmente avec l'augmentation de la concentration en acide [21].

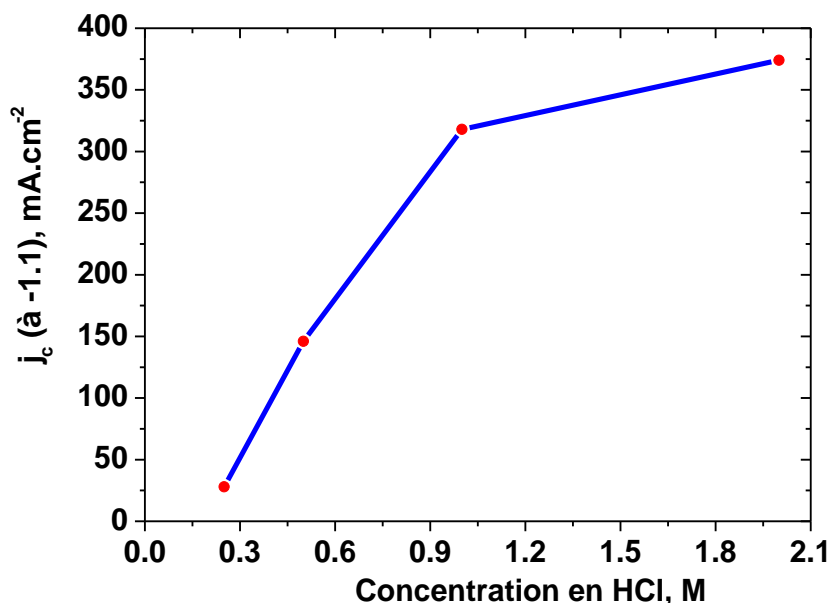


Figure III.3. Evolution de la densité de courant cathodique mesurée à -1.1V/ECS pour différentes concentrations en HCl.

III.3. Effet d'inhibiteur EDTA disodique dihydraté

III.3.1. Evolution du potentiel à l'abandon

La figure III.4 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert d'électrode d'Al 6060 dans la solution aérée d'acide chlorhydrique en présence et en absence de différentes concentrations d'inhibiteur. Trois remarques essentielles peuvent être enregistrées :

- (i) Après un décalage rapide de potentiel, le potentiel E_{ab} se stabilise rapidement autour une valeur qui dépend de la concentration d'inhibiteur.
- (ii) L'ajout d'inhibiteur décale le potentiel à l'abandon vers des valeurs plus négatives,
- (iii) Le décalage de potentiel E_{ab} devient plus négative avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

En effet, ces observations démontrent clairement le changement de la nature l'interface électrode/électrolyte à cause de l'adsorption des espèces d'inhibiteur et la formation d'un film stable sur la surface d'aluminium. De plus, le décalage du potentiel à l'abandon indiquant que les molécules d'inhibiteur agissent principalement sur les sites cathodiques de surface d'aluminium [17].

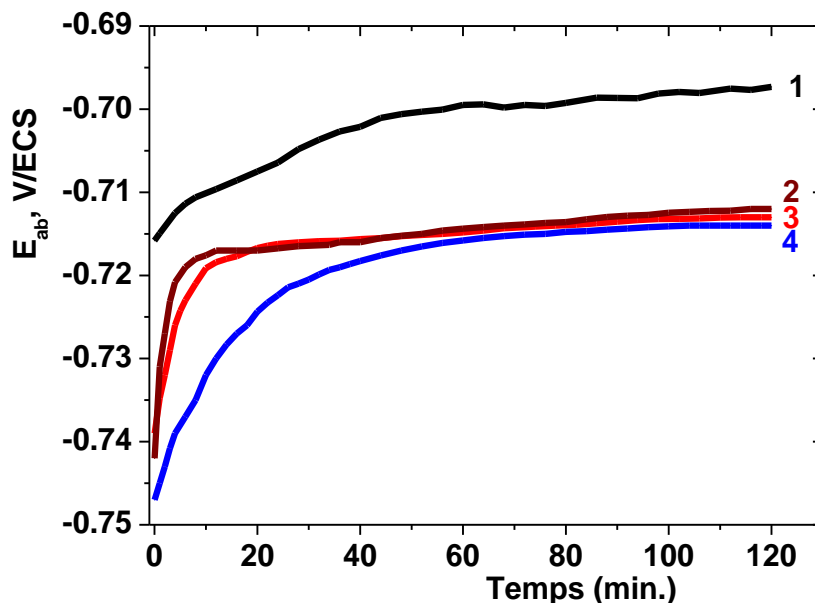


Figure III.4. Variation du potentiel à l'abandon d'Al 6060 dans la solution aérée d'acide chlorhydrique (0.25M) en fonction du temps d'immersion pour différentes concentration d'inhibiteur : (1) 0, (2) 0.01mM, (3) 0.1mM et (4) 1mM

III.3.2. Résistance de polarisation

Comme indiqué dans le chapitre II, la méthode basée sur la mesure des courbes courant-potential au voisinage du potentiel de corrosion suscite beaucoup d'intérêt. En effet, la pente de la courbe courant-potential au potentiel de corrosion (dE/dj), appelée résistance de polarisation, R_p , est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. Cette méthode donne des résultats acceptables pour une différence de potentiel de ± 20 mV avec une erreur de l'ordre de 2.5 %.

La figure III.5 donne la valeur de R_p en fonction de la concentration d'inhibiteur déterminée à partir de tracés $I = f(E)$. On constate que les valeurs de R_p augmentent avec la concentration d'inhibiteur ce qui démontre l'effet inhibitif de la substance utilisée.

Parallèlement, le courant de corrosion (I_{Corr}) a été également déterminé à partir de l'approximation linéaire de la relation de Butler-Volmer [25]:

$$I_{Corr} = \frac{RT}{nFR_p} = \frac{8.551 \cdot 10^{-3}}{R_p}$$

avec R est la constante des gaz parfait,

n : le nombre d'électron échangé ($n = 3$),

F : la constante de Faraday

T : la température absolue ($T = 298K$).

Chapitre III : Résultats et discussions

Il est remarquable que le courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur en solution.

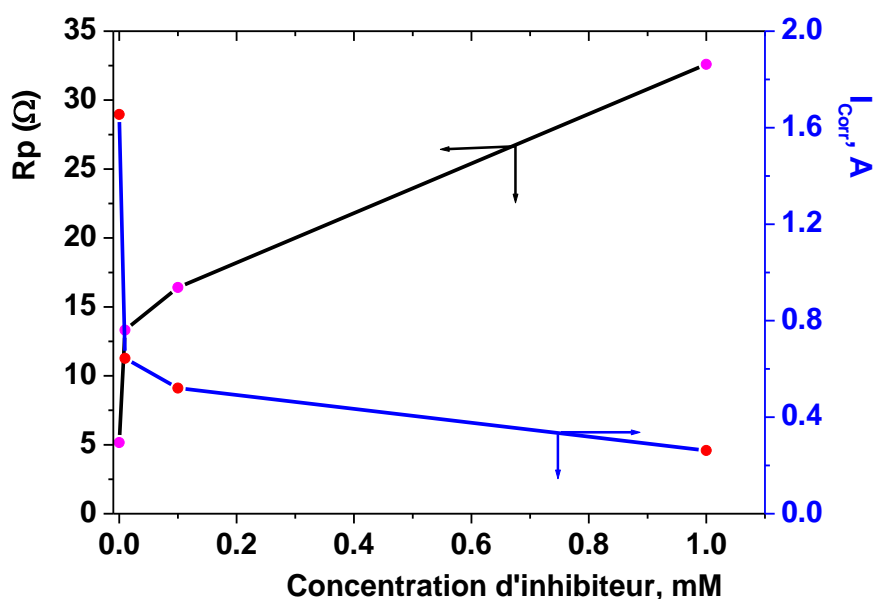


Figure III.5. Evolution de la résistance de polarisation (R_p) et le courant de corrosion (I_{Corr}) d'électrode d'Al6060 en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (0.25M) contenant différentes concentration en inhibiteur.

Le tableau III.1 regroupe les résultats des taux d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteur. Ces valeurs sont à partir de la relation suivante [27]:

$$\text{Taux d'ihnition}(\%) = \frac{I_{Corr}(\text{absence}) - I_{Corr}(\text{présence})}{I_{Corr}(\text{absence})} \times 100\%$$

Tableau III.1. Valeurs de taux d'inhibition obtenues à partir des valeurs de courant de corrosion d'électrode d'Al6060 en contact avec une solution d'acide chlorhydrique (0.25M) contenant différentes concentration en inhibiteur.

C_{inh} (mM)	I_{Corr} (mA)	Taux d'inhibition
0	1.655	--
0.01	0.6442	61.07
0.1	0.5209	68.52
1	0.2622	84.29

La figure III.6 présente la variation de la résistance de polarisation (R_p) d'aluminium dans la solution d'acide chorhydrique (0.25M) pour différentes concentrations en inhibiteur et en fonction du temps d'immersion. Il est observable que les valeurs de R_p sont plus importante pour la concentration 1mM mais elles diminuent avec l'augmentation de la durée d'immersion. Ce comportement peut etre attribue à la nature de l'inhibiteur ou à la nature des interactions inhibiteur-substrat métallique d'aluminium.

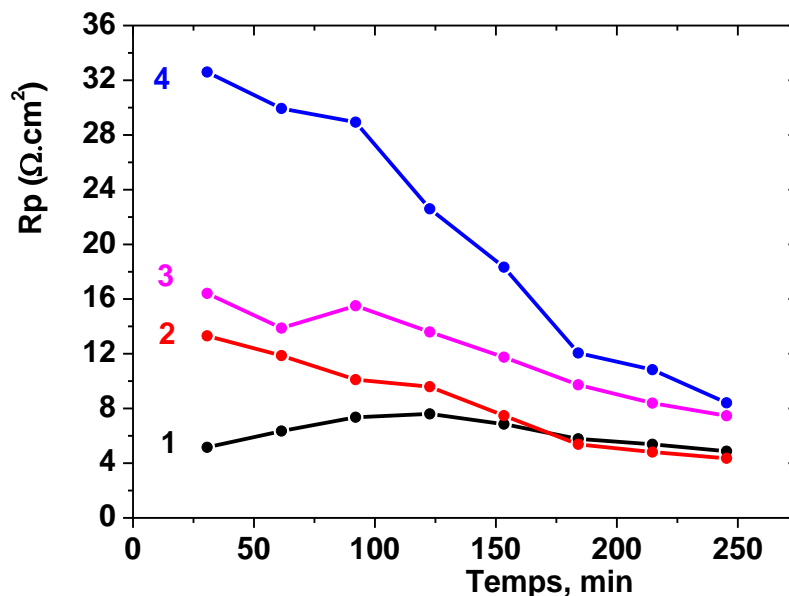


Figure III.6. Variation de la résistance de polarisation (R_p) en fonction de temps d'immersion pour les différentes concentrations d'inhibiteur : (1) 0, (2) 0.01mM, (3) 0.1mM et (4) 1mM

III.3.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance est une méthode non destructive qui permet d'avoir des informations supplémentaires sur le comportement électrochimique d'aluminium en contact avec la solution d'acide chlorhydrique en présence et en absence d'inhibiteur. Le principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse du courant pour différentes fréquences du signal perturbateur [26]. Traditionnellement, les résultats obtenus des mesures d'impédance sont représentées sous la forme d'un diagramme de Nyquist (ou de Bode). La représentation de Nyquist correspond à la représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences. Les diagrammes de Nyquist se présentent fréquemment sous la forme d'arcs de cercle et de portions de droite.

Les diagrammes d'impédances pour l'Al 6060 obtenu à différents potentiels à l'abandon (E_{ab}) et pour les différentes conditions opératoires sont présentés sur la figure III.7. D'une manière générale ces spectres présentent deux ou trois constantes de temps bien définies. Les constantes de temps pour les hautes fréquences présentent les phénomènes de transfert de charge (résistance de transfert de charge et la capacité de double couche électrique) cependant la région des faibles fréquences est liée, en générale, aux phénomènes de diffusion et d'adsorption. La boucle capacitive à haute fréquence peut être attribuée au transfert de charge du processus de corrosion et la formation de la couche d'oxyde [28]. Selon Brett [29, 30], la boucle capacitive correspondant aux réactions interfaciales, particulièrement, la réaction

Chapitre III : Résultats et discussions

d'oxydation d'aluminium à l'interface métal/oxyde/électrolyte. Le processus contenant la formation des ions Al^+ à l'interface métal/oxyde, et sa migration à travers l'interface oxyde/solution où ils sont oxydé à Al^{3+} . A l'interface oxyde/solution, les ions OH^- et O^{2-} sont également formés. Le fait que l'ensemble de ces trois processus sont représentés seulement par une seule boucle peut être attribué au chevauchement des processus [31]. La boucle inductive et due au processus de relaxation dans la couche d'oxyde présent sur la surface du métal par adsorption des espèces comme OH^-_{ads} [32].

Il est observable à partir de la figure III.7 que le diamètre de boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans la solution d'acide chlorhydrique (0.25M). Ce comportement est lié à l'adsorption de la substance ajoutée, c'est-à-dire au degré de blocage des sites électro-actifs d'aluminium.

Les deux principaux paramètres pour l'analyse des résultats obtenus sont la résistance de transfert de charge électrique R_{tr} (ou résistance de polarisation R_p) et la capacité de la double couche électrique (C_{dl}). Le tableau III.2 regroupe les résultats de fit des spectres d'impédance électrochimique.

La capacité de la double couche peut être déterminée à partir de la relation suivante $\omega_f = 1/R_{tc}C_{dl}$ vérifié pour la valeur maximale (f_{max}) correspondant la max de la boucle de Nyquist avec $\omega_f = 2\pi f_{max}$.

Ce qui donne [27]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} C_{dl}$$

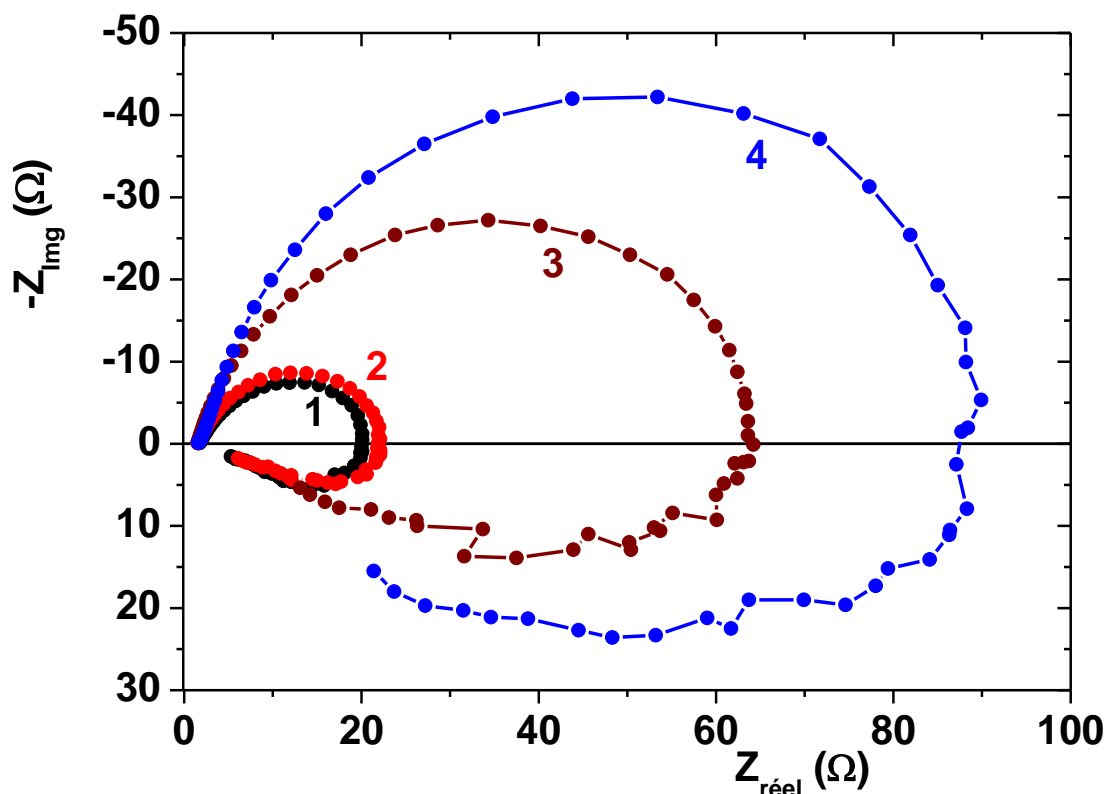


Figure III.7. Diagrammes d'impédance électrochimique d'Al 6060 dans la solution aérée d'acide chlorhydrique (0.25M) pour différentes concentration d'inhibiteur : (1) 0, (2) 0.01mM, (3) 0.1mM et (4) 1mM. Les spectres sont tracés au potentiel à l'abandon.

Il est observable que la résistance de la solution électrolytique (R_{el}) reste presque constante pour les différentes conditions opératoires. Ceci indique que la conductivité de la solution électrolytique n'a pas changée avec l'ajout d'inhibiteur. L'augmentation de R_{tr} avec la concentration en inhibiteur indique l'amélioration de la résistance à la corrosion d'Al ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par les mesures de la résistance de polarisation (R_p). D'autre part, la diminution de la capacité de la double couche électrique avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur peut être liée à la diminution de la constante diélectrique et/ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [26, 27]. En d'autres termes, en présence d'inhibiteurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface diminue et en changeant la nature de l'interface.

Le taux d'inhibition est calculé à partir de la relation suivante [27]:

$$\text{Taux d'ihniton}(\%) = \frac{R_{tr}(\text{prédence}) - R_{Tr}(\text{absence})}{R_{Tr}(\text{préence})} \times 100\%$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Il est observable également que le taux d'inhibition calculé à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tr}) augmente avec la concentration d'inhibiteur ce qui est en bon accord les résultats des mesures de la résistance de polarisation.

Ces valeurs sont à partir de la relation suivante :

Tableau III.2. Les différentes paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'analyse des résultats de l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion d'aluminium and la solution d'acide chlorhydrique (0.25M).

Echantillon	R_{el}	f_{max}	R_{ct}	C_{dl}	Taux d'inhibition %
Al nu	1.74	39.81072	19.83	$2.014.10^{-4}$	-
Al-Inh (10^{-5} M)	1.57	79.43282	29.80	$9.193.10^{-5}$	33.45
Al-Inh (10^{-4} M)	1.56	63.09573	63.73	$3.926.10^{-5}$	68.88
Al-Inh (10^{-3} M)	1.62	32.58925	176	$2.77.10^{-5}$	88.73

III.3.4. Courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation d'électrode d'Al6060 dans la solution aérée de HCl (0.25M) en présence et en absence de différentes concentrations d'inhibiteur sont représentées sur la figure III.8. Ces courbes sont tracées après 2 heures d'immersion dans la solution électrolytique avec une vitesse de balayage de potentiel de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **Malheureusement, à cause de la date limite fixée par le département de chimie le travail au niveau de laboratoire est arrêté.**

Chapitre III : Résultats et discussions

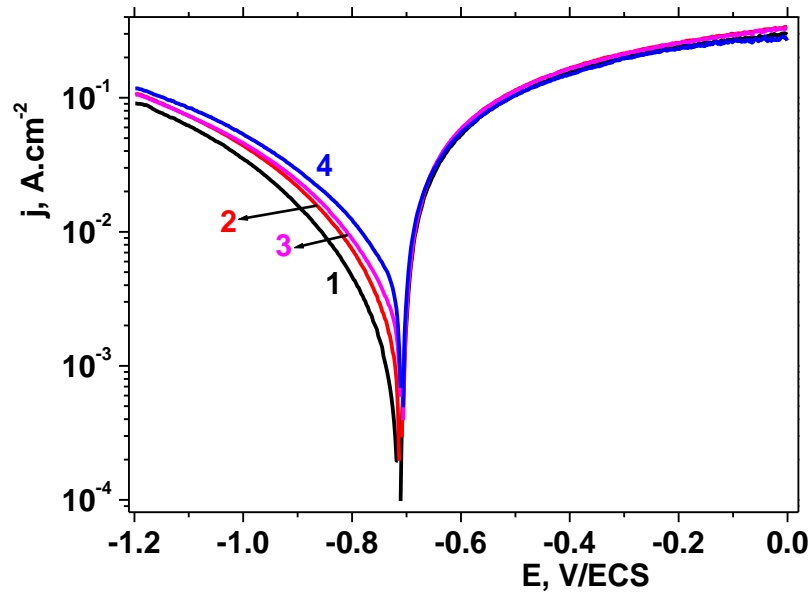


Figure III.8. Tracé des droites de Tafel d'Al 6060 dans la solution aérée d'acide chlorhydrique (0.25M) pour différentes concentration d'inhibiteur : (1) 0, (2) 0.01mM, (3) 0.1mM et (4) 1mM. Les spectres sont tracés au potentiel à l'abandon.

Conclusion générale

Au cours du présent travail, nous avons focalisé notre attention sur l'étude de l'effet sel disodique dihydraté (EDTA) sur la corrosion de l'alliage Al 6060 dans la solution d'acide chlorhydrique. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé plusieurs techniques électrochimiques comme : le suivi du potentiel à l'abandon, la voltampérométrie cyclique, la mesure de la résistance de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

A la fin du présent travail nous avons enregistré les points suivants :

- ▶ Le suivi d'évolution du potentiel à l'abandon nous a montré que l'EDTA disodique dihydraté inhibe préférentiellement les sites cathodiques de la surface d'aluminium.
- ▶ L'analyse de l'effet de la concentration en acide nous a montré que la réponse électrochimique d'électrode d'aluminium dépend fortement de la concentration en acide.
- ▶ L'inhibiteur utilisé se comporte comme inhibiteur cathodique plus qu'anodique.
- ▶ Les valeurs de la résistance de polarisation augmentent et les valeurs de la capacité de double couche électrique diminuent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ceci démontre l'efficacité de l'inhibiteur à protéger l'aluminium en milieu agressif d'acide chlorhydrique.
- ▶ Les résultats de mesure de l'efficacité d'inhibition (%) obtenus par différentes méthodes ont montré que le taux d'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur pour atteindre une valeur qui dépasse 88,73 % pour 1mM.

N.B. Normalement, l'objectif principal du projet de fin d'étude est d'analyser l'effet de plusieurs inhibiteurs, mais à cause de COvide19 et des conditions exceptionnelles, l'objectif tracé n'est pas réalisé.

Références

- [1] H. B. Gray; G.P. Haight, "Principes de chimie", Inter Editions, Paris, (1982).
- [2] R. Develay, "Aluminium et alliage d'aluminium corroyés : propriétés métalliques", Technique de l'ingénieur, M438 (1992).
- [3] M. Bernard, "Cours de chimie minérale", Dunod, Paris, (1990).
- [4] R. Develay, "Données numériques sur l'aluminium non allié", Technique de l'ingénieur, M443 (1990).
- [5] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C", Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [6] R. Develay, "Données numériques sur les alliages d'aluminium de transformation", Technique de l'ingénieur, M445 (1990).
- [7] C. Vargel, "Corrosion de l'aluminium", Dunod, Paris, (1999).
- [8] R. Develay, "Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés", Technique de l'ingénieur, M444, (1990).
- [9] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Elsevier, 2004.
- [10] F. Dabosi, G.Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique 305(1987).
- [11] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caloline Richard, Martine Wery. Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique (2004).
- [12] NACE Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection, 1965, Vol. 4, n°1, 79-80.
- [13] C. Fiaud : Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [14] P. Lorbeer, W. J. Lorenz, Electrochim. Acta. 25 (1980) 375-381.
- [15] F. Mansfeld, M. W. kending, W. J. Lorenz, J. Electrochem. Soc. 32 (1985) 290-296.
- [16] F. H. Karman, I. felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta. 36 (1990) 301-313.
- [17] K.F.Khaled, M.M., Al-Qahtani, Mater. Chem. Phys. 113 (2009), 150–158
- [18] I.B., Obot, N.O., Obi-Egbedi, Colloids Surfaces 330 (2008), 207–212.
- [19] M.L., Zheludkevich, K.A., Yasakau, S.K., Poznyak, M.G.S., Ferreira, Corros. Sci. 47 (2005), 3368–3383.
- [20] A.K., Maayta, N.A.F., Al-Rawashdeh, Corros. Sci. 46 (2004) 1129–1140.
- [21] M.A., Amin, Q., Mohsen, O.A., Hazzazi, Mater. Chem. Phys. 114 (2005) 908–914.
- [22] I.B., Obot, N.O., Obi-Egbedi, S.A., Umoren, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009), 863–877.
- [23] A., Yildirim, M., Cetin, Corros. Sci. 50 (2008) 155–165.
- [24] S.A., Umoren, E.E., Ebenso, Pigment Resin Technol. 37 (2008), 173–182.

-
- [25] J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- [26] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; “Electrochimie, Principes, Méthodes et applications“, Masson, Paris, (1983).
- [27] C. Gabrielli, Mesures d’impédances, Technique de l’ingénieur, PE2210, 1987.
- [28] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, Corros. Sci. 27 (1987) 997.
- [29] C.M.A. Brett, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 1000.
- [30] C.M.A. Brett, Corros. Sci. 33 (1992) 203.
- [31] J.H. Wit, H.J.W. Lenderink, Electrochim. Acta. 41(1996) 1111.
- [32] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Corros. Sci. 21 (1981) 647.