

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 LA
MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : Chimie des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Bouguerra Saliha
Tahari warda

Intitulé

**L'efficacité inhibitrice des sels de
cérium (III) / (IV) contre la corrosion
de l'alliage d'aluminium A2024**

Soutenu devant le jury composé de:

Bakour Zoulikha	MC (B) Université de M'sila....	Présidente
Berarma Khadidja	MC (B) Université de M'sila....	Rapporteur
Nessark Faiza	MC (B) Université de M'sila....	Examinatrice

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Nos remerciements vont premièrement à Allah pour tous qu'il nous donne de la volonté et la santé durant toutes ces années d'étude

Le grand merci à notre encadreur madame Berarma khadidja maître de conférence à l'université de M'sila département de chimie pour le suivi sérieux les encouragements et ses conseils.

Nous sommes très honorés par la présence, dans le jury, madame Bakour Zoulikha, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila. Nous la remercions d'avoir accepté et d'en être la présidente. Qu'elle trouve ici l'expression de nos respectueuse reconnaissance.

Nous tenons également à remercier le membre du jury, Madame Nessark Faiza, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepté de participer et de juger ce travail.

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
Chapitre I :Généralités sur l'aluminium et ses alliage	
<i>I.1.L'aluminium</i>	3
<i>I.2. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium</i>	4
I.2.1. Légèreté.....	4
I.2.2. Propriétés thermique.....	4
I.2.3.Propriétés électriques.....	4
I.2.4. Propriétés paramagnétique.....	4
I.2.5.Susceptibilité magnétique.....	4
I.2.6. Propriétés mécaniques	5
I.2.7.Propriétés optiques.....	5
<i>I.3.La Résistance à la corrosion</i>	5
I.3.1.Position thermodynamique.....	6
<i>I.4.Classifications des alliages d'aluminium</i>	7
<i>I.5.Principales utilisations de l'aluminium</i>	8
<i>I .6. ALLIAGE 2024</i>	10
<i>Références bibliographiques</i>	12

Chapitre II : La corrosion de l'alliage d'aluminium A2024

<i>II.1.Introduction</i>	14
<i>II.2.Les différentes formes de corrosion</i>	14
II.2.1.La corrosion galvanique.....	14
II.2.2. La corrosion par piquêre.....	15
II.2.3.La corrosion caverneuse.....	16
II.2.4.La corrosion intergranulaire	18
<i>II.3. Les facteurs influençant la corrosion des alliages d'aluminium</i>	19
II.3.1.Les ions chlorures.....	19
II.3.2. L'effet du pH.....	19
II.3.3. Les éléments d'alliage.....	19
II.3.4. Température.....	20
<i>II.4.Protection des métaux contre la corrosion</i>	20
II.4.1.Protection par revêtement.....	20
II.4.1.1.Protection par revêtements métalliques	20
II.4.1.2.Revêtements inorganiques non métallique.....	20
II.4.1.3.Protection par revêtements organiques.....	21
II.4.2. Protection par Les inhibiteurs de corrosion.....	21
II.4.2.1.Classes d'inhibiteurs	21
<i>II.5. Inhibiteurs inorganiques de la corrosion de l'alliage d'aluminium</i> <i>2024</i>	24
<i>Références bibliographiques</i>	26

Chapitre III : Comparaison entre l'efficacité d'inhibition des sels de cérium (III) / (IV) contre la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 dans les solutions de faible concentration de chlorure.

<i>III.1.Introduction</i>	28
<i>III.2.Mesures électrochimiques</i>	28
<i>III.3.Résultats et discussion</i>	29
III.3.1.Les mesures de polarisation.....	29
III.3.2.Les spectres d'impédance.....	36
<i>III.4.Conclusion</i>	38
<i>Références bibliographiques</i>	39
<i>Conclusion</i>	40

Liste des Tableaux

Tableau(I.1): la composition chimique de l'alliage 2024.....	10
Tableau (II.1): Potentiel de métaux usuels mesurés dans l'eau de mer en (mV/ECS).....	15
Tableau (III.1) : Valeurs de pH de solutions de NaCl 0,01 M avec différentes concentrations de Ce (III) et Ce (IV) sels, acquis immédiatement après préparation	30
Tableau (III.2a) : Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) des échantillons d'alliage après 24 h d'exposition au NaCl 0,01 M avec et sans des deux nitrates de cérium ammonium de concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M	35
Tableau (III.2b) : Efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ de la corrosion des échantillons A2024 après différentes périodes d'exposition d'immersion dans un milieu NaCl 0,01 M avec différentes concentrations de Ce (III) et Ce (IV) nitrates d'ammonium.....	35

Liste des Figures

Figure (I.1) :Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau.....	7
Figure(I.2): Répartition de la consommation d'aluminium sur les différents secteurs.....	9
Figure (II.1) : Schémas simplifié de la corrosion par galvanique.....	14
Figure (II.2) : Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium avec les réactions anodiques et cathodiques.....	16
Figure (II.3) : La corrosion caverneuse.....	1
Figure(II.4) :Dissolution anodique de la matrice aux joints de grains.....	19
Figure(III.1) :Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) des échantillons d'alliage après 24 h d'exposition au NaCl 0,01 M avec et sans des deux nitrates de cérium ammonium de concentration de 10^{-2} M	31
Fig(III.2) :Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) des échantillons d'alliage après 24 h d'exposition au NaCl 0,01 M avec et sans des deux nitrates de cérium ammonium de concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M	32
Fig(III.3) :Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance pour les échantillons, après 24 h d'exposition au milieu corrosif de 0,01 M NaCl) avec différentes concentrations de a - Ce (III) et b - les nitrates d'ammonium de Ce (IV).....	36
Fig(III.4) : Spectres d'impédance dans les tracés de Bode et leur évolution au cours de l'exposition des échantillons dans le milieu corrosif composé de 0,01M NaCl contenant 5×10^{-5} M pour: a - Nitrates d'ammonium de Ce (III) et b - Ce (IV)	37

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux les alliages. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. On les classe habituellement en : inhibiteurs anodiques, cathodiques, mixtes et absorbeurs d'oxygène, suivant leur mode d'action. L'efficacité inhibitrice s'améliore d'autant que le mécanisme de diffusion des ions agressifs se réduit d'avantage.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures et résistantes à l'oxydation.

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

Les alliages d'Al 2000 occupent une place très importante dans la structure d'un aéronef. Ils possèdent une faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de masse des avions. En outre, ils présentent de hautes caractéristiques mécaniques Hautes caractéristiques mécaniques ce qui permet leur utilisation en tant que matériaux de structure.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à une étude théorique sur les différents inhibiteurs de corrosion utilisés de l'alliage d'aluminium A2024.

Après une introduction générale, on exposera :

Dans le premier chapitre l'étude bibliographique relative à l'aluminium et ses alliages. On insistera très particulièrement sur les propriétés et les applications.

Dans le deuxième chapitre, les différentes formes de corrosion des alliages d'aluminium A2024 seront exposés les modes de protection contre la corrosion. On donne aussi quelques travaux de recherches sur l'inhibition de corrosion pour remédier à la corrosion par piqûre de l'alliage A2024

Dans le troisième chapitre on s'est intéressé à une comparaison entre l'efficacité d'inhibition des sels de cérium (III) / (IV) contre la corrosion de l'alliage d'aluminium A2024 dans des solutions de faible concentration de chlorure.

On termine notre travail par une conclusion.

CHAPITRE I

Généralités sur l'aluminium et ses alliages

I.1. L'aluminium:

L'aluminium est parmi les métaux les plus disponibles dans la nature, mais n'existe pas sous sa forme métallique. L'aluminium métallique est obtenu par réduction de l'alumine, qui est l'un des constituants principaux de la bauxite, contenant également de l'oxyde de fer et de la silice. L'aluminium est produit actuellement dans le monde entier par le procédé mis au point par Héroult et Hall en 1886, qui consiste à extraire l'alumine pure de la bauxite, puis la réduire en Aluminium pur par électrolyse. Le cycle de fabrication est celui du procédé Bayer, breveté en 1888 , l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al^{3+} , Il s'oxyde lentement à froid et rapidement à chaud pour former l'alumine Al_2O_3 .

Le premier à produire de l'aluminium suffisamment pur pour pouvoir déterminer certaines de ses propriétés fut Wöhler en 1827 [1]. L'aluminium est recyclable a l'infini sans détérioration de ses propriétés et son recyclage ne demande que 5 % de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai bauxite, dont les réserves sont estimées a 25 milliards de tonnes sur terre . L'expérience de plusieurs dizaines d'années de récupération des « vieux métaux » montre que les déchets d'aluminium ont toujours une valeur marchande supérieure à celle des ferrailles [2].

L'aluminium présente de nombreux avantages qui en font un matériau de choix pour une variété d'applications. En effet, l'aluminium possède de bonnes propriétés, comme sa faible résistivité électrique ($2,65 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ à 20 °C), sa bonne conductivité thermique ($237 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$), sa formabilité et sa résistance à la corrosion atmosphérique grâce à sa couche d'oxyde Al_2O_3 très protectrice. De plus, le fait qu'il se prête à tous les processus de transformation (laminage, filage, matriçage, moulage, ...) en fait un matériau de premier choix [3].

La production d'aluminium représente un taux réduit de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position pour l'utilisation des matériaux métalliques, mais occupent le premier rang dans les matériaux non ferreux. L'aluminium doit cette place par l'ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable[4].

De plus, la variété d'alliages d'aluminium et de traitements thermiques permet la fabrication de matériaux correspondant précisément aux attentes de chaque domaine d'application (matériaux de constructions, transports, câbles, emballage...). La production mondiale d'aluminium en 2011 a atteint 43,5 millions de tonnes, faisant de l'aluminium l'alliage métallique le plus utilisé dans le monde après l'acier

I.2. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium :

I.2.1. Légèreté

La légèreté de l'aluminium est $2,7 \text{ Kg/dm}^3$, c'est le métal le plus léger après le lithium et le magnésium. L'aluminium est 3.3 fois plus léger que le cuivre et 2.9 fois plus que le fer; il pèse grossièrement 3fois moins que les métaux industriels usuels. C'est caractéristiques qui valu aux alliages d'aluminium leur développement dans le domaine de transport et en particulier dans l'aéronautique.

I.2.2. Propriétés thermiques

L'Aluminium non allié a une excellente conductivité thermique, de l'ordre de 60 % de celle du Cuivre. Il fond à 660°C elle varie entre 560°C et 640°C pour *Al-Cu*. [5], la chaleur de vaporisation est de 10780 kJ/kg . ce qui explique sa présence dans les dispositifs de refroidissement.

I.2.3 Propriétés électriques À l'instar de cuivre, l'aluminium pur conduit très bien l'électricité avec une résistivité électrique de $2.92 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Les éléments d'addition ont une influence importante sur sa conductivité électrique .

I.2.4 Propriétés paramagnétique

Du fait de sa valence impaire et du peu d'électrons célibataires sur les derniers niveaux d'énergies, l'aluminium est paramagnétique. Il ne possède donc pas une aimantation spontanée mais, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation .Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé. Sa susceptibilité magnétique décroît avec la température.

I.2.5 Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique (χ) est le degré de magnétisations par rapport la force magnétique, elle est de 0.623×10^{-6} pour l'aluminium pur à 99,99% ce qui le rend pratiquement non magnétique. La susceptibilité magnétique peut être influencé par la présence des éléments d'addition tels que:

-le cuivre réduit χ à 0.550 pour 4.5% Cu (recuit) et à 0.400 a l'état trempé.

-Le fer autant qu'impureté n'affecte pas la susceptibilité magnétique.

le manganèse améliore χ à 0.959 pour 1.38% Mn

-le chrome améliore χ à 0.669 pour 0.63% Cr

-le vanadium réduit χ à 0.582 pour 0.36% V. [5-7].

I.2.6. Propriétés mécaniques :

Un métal est plus ou moins ductile selon sa capacité à être déformé plastiquement c'est-à-dire de façon irréversible avant de rompre. L'aluminium est un métal très ductile car il a une structure cubique à face centrée (cfc) qui possède de nombreuses directions de glissement du fait de sa symétrie. Cette structure cristallographique est une des plus favorables au passage des dislocations contrairement à la structure hexagonale compacte du magnésium par exemple qui en fait un métal fragile. La ductilité est une propriété utile pour la mise en forme du matériau, cependant les autres propriétés mécaniques de l'aluminium pur sont médiocres comme la dureté, la résistance, la rigidité et la ténacité.

L'aluminium se dilate deux fois plus que le fer, son coefficient de dilatation est de 24.10^{-6} mm/°C pour le domaine de température compris entre 20°C et 100 °C. Le coefficient de dilatation de l'aluminium est influencé aussi par l'addition des éléments par exemple : une variation du coefficient de dilatation de 0.55%, 0.32% et 0.33% pour l'addition d'un pourcentage massique de Mg, Zn et Cu, respectivement

I.2.7. Propriétés optiques

Propriétés optiques Le pouvoir réflecteur de l'aluminium poli est excellent et varie avec la longueur d'onde. Dans le spectre visible il est de l'ordre de 85% à 90%, seul l'argent peut faire mieux. Cette propriété peut être améliorée par des traitements de surfaces comme le polissage et le brillantage, ainsi que par un titre plus élevé. Le pouvoir émissif de l'aluminium revêtu de sa couche naturelle d'oxyde est très faible, de l'ordre de 5% du corps noir à l'état poli. Cette propriété est utilisée en isolation.

I.3. La Résistance à la corrosion:

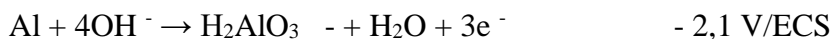
Suite à son aptitude à la formation des couches d'oxyde superficielles, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion [8]. On peut rendre cette couche protectrice d'oxyde plus épaisse par anodisation. La bonne résistance à la corrosion de l'aluminium fait aussi partie des propriétés attractives, déterminantes dans de nombreuses applications [9-11] L'aluminium et ses alliages peuvent alors être utilisés sans protection supplémentaire comme revêtements extérieurs de bâtiments. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium peuvent subir les effets de la corrosion. Des piqûres, de la corrosion sous contrainte, de la fatigue-corrosion, voire de la corrosion généralisée peuvent se développer. Pour des conditions données, la sévérité de l'attaque dépend de l'état métallurgique et du traitement de surface . Le traitement de surface par anodisation sont non seulement pour la protection contre la corrosion mais aussi pour apporter des propriétés de surface spécifiques à certains usages

[12, 13, 9].

I.3.1.Position thermodynamique

Dans la série thermodynamique des éléments [14], l'aluminium est classé parmi les métaux très oxydables. Cette oxydabilité est utilisée avec l'aluminium en poudre dans les feux d'artifice et comme combustible dans les boosters de fusées.

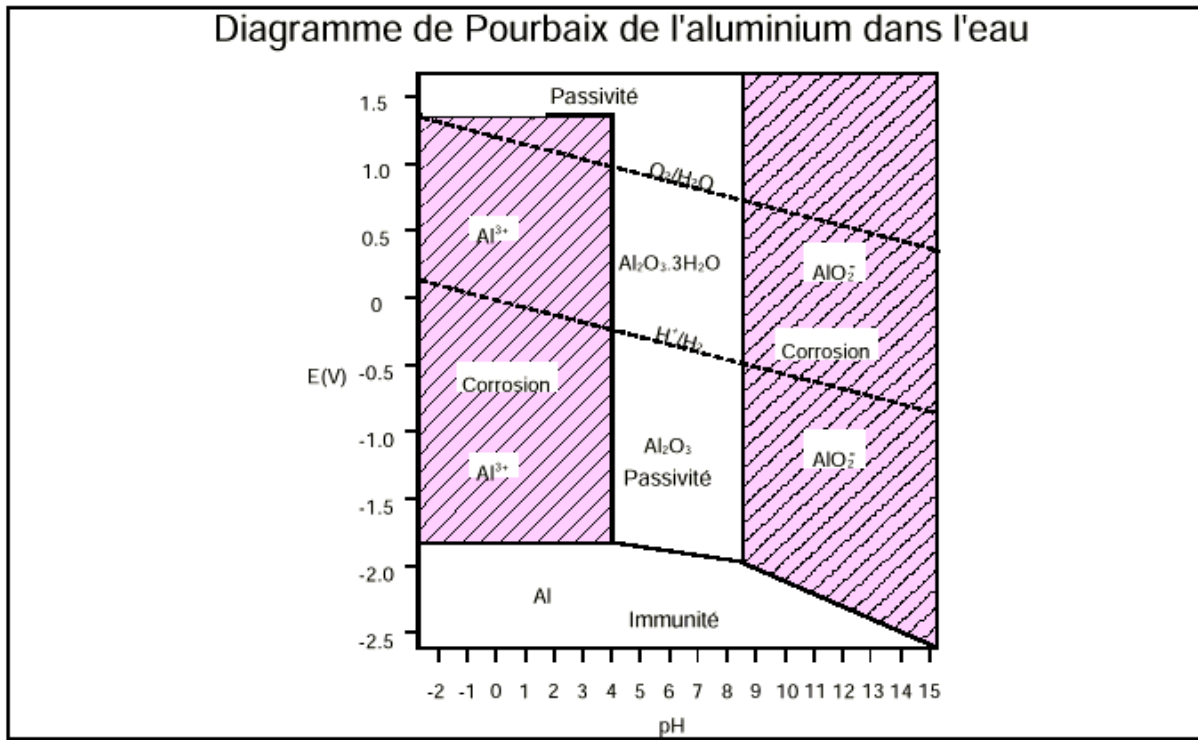
Sous forme massive, considérons la situation où une surface d'aluminium est plongée dans une solution aqueuse contenant des ions Al^{3+} . L'aluminium possède deux états d'oxydation :



Du fait de la valeur très négative de ces potentiels, 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. Dans cet état, l'aluminium passivé présente les caractéristiques d'un métal « noble »

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium [15] dans l'eau montre que la couche d'oxyde est stable dans la gamme de pH comprise entre 4 et 9. Par contre, elle se dissout en milieu acide ($\text{pH} < 4$) pour donner des ions Al^{3+} , et en milieux alcalins ($\text{pH} > 9$) pour donner des ions aluminates AlO_2^{-} .

Des essais de corrosion d'échantillons d'aluminium dans différentes solutions de différents pH [16] confirment la bonne résistance à la corrosion de l'aluminium en milieu neutre de pH 4 à 9 et la faible résistance en dehors de cette zone avec quelques exceptions (figure I.1) de



I.4. Classifications des alliages d'aluminium :

Si l'aluminium présente une bonne résistance à la corrosion généralisée, ses faibles propriétés mécaniques limitent son utilisation dans les secteurs industriels où les propriétés mécaniques sont un critère essentiel dans le choix d'un matériau. L'addition d'éléments d'alliages associée à des traitements thermiques adaptés permet d'améliorer considérablement les caractéristiques mécaniques de l'aluminium [17] tout en préservant sa faible masse volumique initiale.

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées.

Les alliages d'aluminium sont classés selon un nombre composé de 4 chiffres [18-20]. Le premier chiffre indique la série de l'alliage propre à l'élément d'addition majoritaire. Il est à noter que la nomenclature adoptée pour la famille 1XXX aluminium seul.

Dans les familles 2 à 8, le 2ème chiffre de la nomenclature est réservé aux modifications successives de la composition chimique de l'alliage permettant d'améliorer certaines propriétés. Par exemple, la composition de l'alliage :

— 2xxx Cu, pour les alliages Al-Cu, avec une sous-famille Al-Cu-Mg ;

- 3xxx Mn, pour les alliages Al-Mn ;
- 4xxx Si, pour les alliages Al-Si ;
- 5xxx Mg, pour les alliages Al-Mg ;
- 6xxx Mg + Si, pour les alliages Al-Mg-Si ;
- 7xxx Zn, pour les alliages Al-Zn-Mg, avec une sous-famille Al-Zn-Mg-Cu ;
- 8xxx divers, pour les autres alliages

Les deux derniers chiffres indiquent :

- la pureté de l'alliage dans les alliages de la série 1xxx (1050 = 99,5 % Al, 1070 = 99,7 % Al, 1100 = 99 % Al) ;

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

I.5.Principales utilisations de l'aluminium

Les principales applications actuelles de l'aluminium sont résumées ci-après [21-22].

Dans le domaine de l'automobile

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

✓ Dans le domaine de l'aérospatiale

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

✓ Dans le domaine du transport ferroviaire

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

✓ Dans le domaine marin

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

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

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

Boîtes de conserves, papier aluminium, canettes, barquettes, ustensiles de cuisine.

Cependant, en cas d'ingestion importante l'aluminium peut parfois avoir des effets néfastes pour le système nerveux.

✓ **Dans le domaine de la construction**

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

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

Lignes aériennes, câbles électriques de distribution et de transport d'énergie électrique,

Câbles d'énergie pour usage industriel. L'aluminium est en particulier adapté à cette utilisation

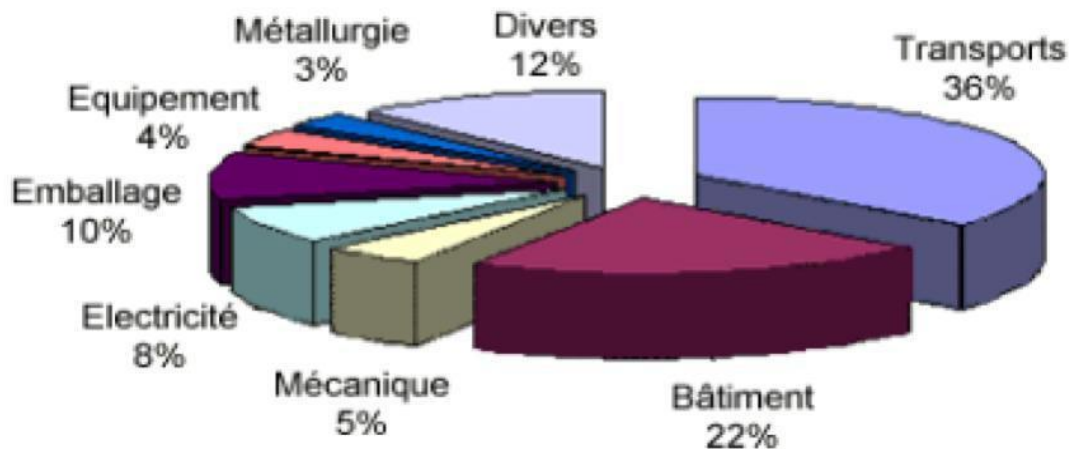


Figure I.2: Répartition de la consommation d'aluminium sur les différents secteurs

I.6. ALLIAGE 2024 :

La spécificité des alliages de la série 2XXX réside dans une résistance mécanique élevée obtenue après un processus de durcissement structural. Ainsi, ajoutées à sa faible masse volumique. La résistance mécanique des alliages d'aluminium de la série 2XXX peut être accrue par le phénomène de durcissement structural qui résulte d'une précipitation provoquée et contrôlée. Pour ce faire, une séquence de traitements thermiques doit être mise en œuvre.

Le traitement de durcissement structural permet la formation de précipités dits durcissants. Les précipités formés sont localisés au sein de la matrice et au niveau des joints de grains du matériau. Le durcissement structural est également responsable de l'établissement d'une microstructure très hétérogène.

L'alliage 2024 est un matériau dont les principaux éléments d'alliage sont le cuivre et le magnésium. D'autres éléments sont également présents en faible quantité tels que le fer, le manganèse, le silicium ou le zinc. La composition chimique de l'alliage 2024 est présentée dans le Tableau.I.1 [23]. Il fait donc partie de la sous famille des alliages Al-Cu-Mg. Les autres éléments d'alliage (Mn, Fe et Si) permettent la précipitation de composés quaternaires qui améliorent les propriétés de la matrice.

Les hautes caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024 font de celui-ci un matériau de structure très employé dans le secteur industriel de l'aéronautique. Cet alliage se caractérise aussi 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.

Tab.I.1 : I.1. la composition chimique de l'alliage 2024

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+ Ti
2024	base	<0,5	<0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	<0,1	<0,25	<0,2

L'alliage d'aluminium 2024 présente donc une microstructure avec des hétérogénéités à différentes échelles du matériau de différents types selon leur mode de formation : les précipités durcissants et les particules dispersoïdes à l'échelle du nanomètre que l'on retrouve

aux joints de grains et dans la matrice, et les particules intermétalliques grossières enrichies en Cu, Mg, Mn et Fe à l'échelle du micromètre.

- Les précipités intermétallique durcissants : de petite taille (1 nm - 50 nm) assurent les Propriétés mécaniques de l'alliage. Ils sont cohérents ou semi-cohérents avec la matrice permettant ainsi de freiner la propagation des dislocations. Ces précipités se forment à partir des éléments d'alliage (Cu, Mg) à basse température et peuvent être facilement remis en solution (1 heure à 520°C) [24].
- les particules grossières intermétalliques : de taille de l'ordre du micromètre, elles sont formées lors de la solidification dans le métal liquide. Elles ne peuvent pas être remises en solution mais peuvent être cassées lors des traitements thermiques.
- Les dispersoïdes : contiennent les éléments minoritaires (Mn, Fe, Si), ils mesurent entre
- 10 et 100 nm et sont totalement incohérents avec la matrice. Ils se forment à chaud et ne peuvent donc pas être dissous. Ils ne participent pas au durcissement de l'alliage, par contre ils peuvent jouer le rôle de sites pour la précipitation hétérogène [25].

La microstructure de l'alliage 2024-T3 a été récemment étudiée de façon plus précise dans une série d'articles [26] où neuf phases de compositions chimiques différentes ont été analysées. Les phases précipitées sont par ordre décroissant de densité dans l'alliage: $(Al,Cu)_9$, $(Mn,Fe)_5(Si,Mg)_2$, $Al_{10}CuMg$, Al_9CuMg , Al_9Cu_9Fe , Al_9Fe_2Si , $Al_9(Cu,Fe,Mn)$ et Al_9Cu . De plus les particules intermétalliques sont souvent composées de plusieurs phases et une phase périphérique existe parfois autour des ces particules « multiphases ». Leur distribution est également très hétérogène d'où la présence de zones plus denses en particules appelées « clusters ».

Références

- [1] Vargel C, Jacques M , Schmidt MP (2004) ,Corrosion of Aluminium, Elsevier.
- [2] Kelly, T ., Matos, G ., DiFrancesco, C ., Porter, K ., Berry ,C ., Crane, M ., Goonan,T.and Sznoppek, J., *Electrochimica Acta* , (2005).
- [3] Grilli, R., Baker, M.A., Castle J. E., Dunn, B .and Watts, J.F., *Corros. Sci*, 52, (2010), 2855-2866.
- [4] Akinlabi, E.,Thèse de Doctorat, Characterisation of Dissimilar Friction Stir Welds Between 5754 Aluminum alloy and C11000 Copper,Nelson Mandela, Metropolitan ,University Port Elizabeth, South Africa,(2010),
- [5] Nacer,Z., Thèse de Doctorat, Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium-Magnésium, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,(2011).
- [6] Christian, V., *Corrosion Of Aluminium*,Elsevier,(2004),
- [7] Ron,C., Alcan, B., *Aluminum: Physical Properties, Characteristics and Alloys* Talat. European Aluminum Association,(1994),
- [8] A.S.M., *Handbook.,Corrosion of Aluminium and Aluminium alloys*,13, (1987),583-609,
- [9] Reboul ,M., *Mémoires et Études Scientifiques, Revue de Métallurgie*, (1987), 61-74 .
- [10] Pechiney, R., *Demi-produits Aluminium*, (1997).
- [11] Bahaa, B., Thèse de Doctorat, Usinage à sec des alliages légers et des Composites, L'école de technologie supérieure de Montréal,(2003).
- [12] Victor, C., *Etude des différentes techniques induisant le durcissement des alliages d'aluminium les plus courants, en particulier évolution des microstructures et des propriétés mécaniques*, Conservatoire National Des Arts et Métiers, Centre Régional de Champagne-Ardenne,(2001).
- [13] Latimer, W.M.,*The Oxidation states of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice – Hall N.Y,(1952).
- [14] Pourbaix , M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solution* N.A.C.E. Houston, (1974).
- [15] A.S.M .,*Metals Handbook, Corrosion of Aluminium and Aluminium alloys*, Metals Handbook, 9th edition ASM Intl. Ohio, 13, (1987),583-609.
- [16] Wei , R. P., Liao, C.M., Gao, M., *Mater. Trans. A*, 29, (1998), 1153-1160.
- [17] Registration record of Aluminium Association Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminium Alloys, The Aluminium Association N.Y.

- [18] NF EN 573-1 . Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 1 : système de désignation numérique, (2005).
- [19] NF EN 573-4 . Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 4 : formes des produits, (2004).
- [20] Pechiney, R., Demi-produits Aluminium, (1997).
- [21] A.S.M., Metals Handbook, Properties and selection : Non Ferrous Alloys and Pure Metals Aluminium and Aluminium alloys, Metals Handbook, 9th edition ASM Intl. Ohio,2, (1987).
- [22] Marion, E ., Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium , (2016).
- [23] Buchheit, R. G ., Grant, R ., Hlava, P., Mckenzie, B .and Zender , G., J. Electrochem. Soc, 144(8), (1997), 2621–2628.
- [24] Guillaumin, V. and Mankowski ,G. , Corros. Sci,41(3), (1999),421–438.
- [25] Barralis ,J .and Maeder ,G ., Précis de métallurgie - Élaboration, Structures-propriétés, Normalisation. Nathan, (2002).
- [26] Wei, R.P., Liao ,C.M., Gao, M., Mater. Trans. A, 29, (1998), 1153-1160.
- [27] Brown, G.M., Kobayachi K., j. Electrochem.soc., 148 (2001) B457-B466

CHAPITRE II

La corrosion de l'alliage d'aluminium

A2024

II.1.Introduction

L'aluminium pur possède donc de bonnes propriétés anticorrosion. Cependant, afin d'améliorer la tenue mécanique de ce métal, des éléments d'alliage sont ajoutés. Des éléments tels que le cuivre ou le zinc permettent la formation de précipités intermétalliques conduisant à un durcissement structural et augmentant ainsi considérablement les propriétés mécaniques du matériau. Cependant la présence de multiples hétérogénéités formées lors du durcissement structural des alliages d'aluminium de la série 2XXX provoque une diminution considérable des propriétés de résistance à la corrosion. Ces hétérogénéités sont la source de phénomènes de corrosion localisée [1.]. Cette forme de corrosion particulière se manifeste par une attaque souvent profonde d'une partie réduite de la surface du matériau en contact avec un environnement corrosif. La corrosion localisée peut se présenter sous différentes formes : corrosion galvanique, corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire et exfoliante, corrosion par crevasse, corrosion filiforme. Dans les paragraphes suivants, seules les formes de corrosion les plus fréquemment rencontrées dans le cas de l'alliage 2024 sont explicitées.

II.2.Les différentes formes de corrosion

II.2.1.La corrosion galvanique

La corrosion galvanique est le point faible de la résistance à la corrosion de l'aluminium en raison de sa position dans la série galvanique [2]. Quand deux métaux différents comme l'aluminium et l'acier sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique, ils forment un couple galvanique qui produit du courant en consommant le métal le plus anodique (figure II.1). L'aluminium, qui est anodique par rapport à la plupart des métaux usuels, est généralement la victime de ces assemblages. Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Le tableau I.1 rassemble quelques potentiels de métaux usuels mesurés dans l'eau de mer en (mV/ECS).

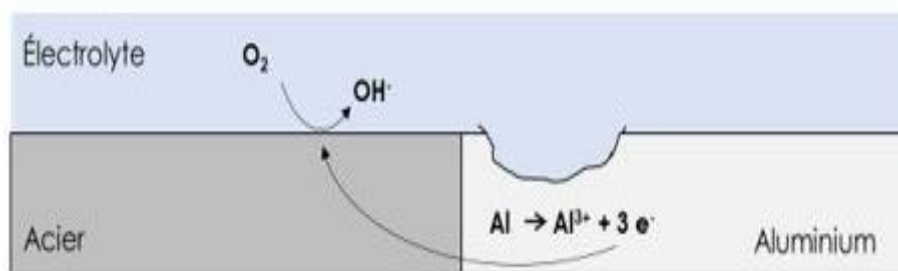


Figure II.1 :Schémas simplifié de la corrosion par galvanique.

Tableau II.1 : Potentiel de métaux usuels mesurés dans l'eau de mer en (mV/ECS).

E(mV/ECS)	
Carbon	+ 100
Acier inoxydable 316	+ 10
Titane	-100
cuivre	-150
Laiton	-200
Acier	-600
2024-T4	-610
Cadium	-800
Zinc	-1100

II.2.2. La corrosion par piqûre

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{+3} , Cu^{+2} , Hg^{+2} ,) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène.

L'aluminium, comme tout métal recouvert d'un film passif, est sensible à la corrosion par piqûres [3,4]. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux contenant des ions halogénures il est généralement admis qu'il existe deux étapes : l'initiation et la propagation. Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl^- sont adsorbés dans le film d'oxyde. Le film passif se dissout selon l'équation (1) et (2), entraînant sa rupture aux points faibles.

Pour un $pH < 4$: $Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$ (1)

Pour un pH entre 4 et 9 : $Al_2O_3 + 8Cl^- + 6H^+ \rightarrow 2AlCl_4^{-1} + 3H_2O$(2)

A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire $AlCl_4$. Tel que schématisé ci-dessous :

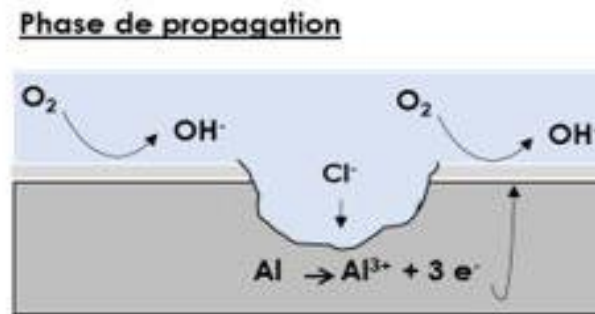


Figure II.2 : Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium avec les réactions anodiques et cathodiques.

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^+ va modifier 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.

Cette forme de corrosion est extrêmement localisée mais peut progresser très rapidement en profondeur. C'est notamment pour cette raison que ce mode de corrosion est l'un des plus critiques car l'endommagement perçu à la surface n'est pas représentatif de l'endommagement réel. Dans l'alliage 2024, la corrosion par piqûres est étroitement liée à la présence de particules intermétalliques grossières [5.6].

II.2.3. La corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ..).

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité.

Dans un interstice, la convection du liquide est fortement freinée et l'oxygène s'épuise localement très rapidement : quelques secondes suffisent pour créer une "pile d'aération différentielle" entre le petit interstice désaéré et le reste de la surface aérée. La dissolution du métal M se poursuivant, on a un excès dans la crevasse, d'ions M^{n+} qui ne peut être compensé que par l'électro-migration des ions Cl^- (plus nombreux en milieu chloruré et se déplaçant plus rapidement que les ions OH^-). Les chlorures métalliques pour la plupart s'hydrolysent : c'est en particulier le cas pour les éléments constitutifs des aciers inoxydables et des alliages d'aluminium. L'acidité dans la crevasse augmente (pH 1 - 3) ainsi que la teneur en ions Cl^- (jusqu'à plusieurs fois la teneur moyenne de la solution). La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse. Le processus "autocatalytique" s'accélère rapidement, même s'il lui a fallu plusieurs jours ou plusieurs semaines pour s'établir et se développer la figure .

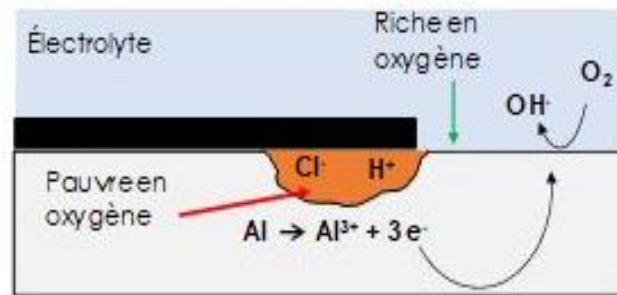


Figure II.3 : La corrosion caverneuse.

II.2.4. La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une forme de la corrosion localisée qui a lieu le long des joints des grains et causée par des différences de composition dans le matériau (précipités le long des joints de grains). Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. De manière générale, il est admis que, pour l'alliage 2024, les phénomènes de corrosion intergranulaire sont dus à la présence de précipités intergranulaires riches en cuivre (Al_2Cu , Al-Cu-Mg) ainsi que d'une zone appauvrie en cet élément (PFZ).

Les précipités riches en cuivre (Al_2Cu , Al-Cu-Mg), peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur comportement électrochimique : les précipités de type cathodique (Al_2Cu) et ceux dont le comportement est de type anodique (Al-Cu-Mg). Ces derniers vont dans un premier temps jouer un rôle anodique vis-à-vis de la matrice. Ceci va entraîner une dissolution préférentielle des éléments Al et Mg contenus dans ces précipités aboutissant à un enrichissement en Cu relatif de ceux-ci. Ces précipités vont alors changer de comportement et jouer un rôle cathodique vis-à-vis de la zone appauvrie en cuivre. La zone appauvrie en cuivre va ensuite se dissoudre du fait du double couplage galvanique : PFZ/précipités et PFZ/matrice. La corrosion va ainsi se propager en suivant un chemin préférentiel le long des joints de grains [7,8].

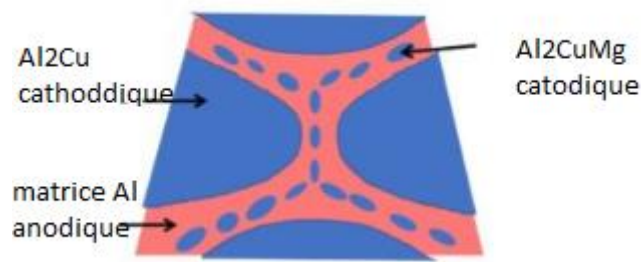


Figure II.4 : Dissolution anodique de la matrice aux joints de grains.

II.3. Les facteurs influençant la corrosion des alliages d'aluminium

II.3.1. Les ions chlorures

Les ions Cl^- sont omniprésents dans des milieux naturels et industriels où les aciers inoxydables, les alliages de nickel, les alliages d'aluminium ou de titane sont largement utilisés. Le processus de piqûration réside dans l'adsorption des chlorures sur la surface de l'oxyde. En général les ions Cl^- ont tendance à déstabiliser le film passif recouvrant le métal localement ou totalement selon les circonstances [9].

II.3.2. L'effet du pH

A partir du diagramme d'équilibre E-pH de l'aluminium-eau à 25°C (figure 1.9), on distingue la région où l'aluminium est immune (-1,8 V/SHE). Pour des valeurs de 4 pH 9 il y a formation de l'hydroxyde d'aluminium pour des valeurs de potentiel supérieure à -1,8V/SHE pour des pH inférieur à 4, la dissolution de l'oxyde s'accroît. Hayden et al. [10], ont étudié la transition des phases d'hydroxyde d'aluminium, laquelle dépend l'accroissement du pH de la solution, la précipitation de l'hydroxyde qui est de structure amorphe pour une fraction de 2,9 de OH/Al à 25°C et à 65°C. La migration des ions OH^- et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dans la solution et à l'interface respectivement a un grand rôle sur la vitesse de dissolution de l'aluminium [11].

II.3.3. Les éléments d'alliage

Les éléments d'alliages peuvent modifier le potentiel de dissolution d'alliage dans les directions cathodique ou anodique. Le potentiel de dissolution des alliages d'aluminium est attribué aux précipités intermétalliques. Le cuivre déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs positives quelque soit l'alliage.

II.3.4. Température

La corrosion de l'aluminium dans les solutions aqueuses chlorurées est influencée par la température. La cinétique de corrosion de l'aluminium est marquée par des énergies d'activation supérieures avec l'augmentation de la température. La dissolution de l'oxyde s'accroît et la passivation de l'aluminium est inversement proportionnelle à la température.

II.4. Protection des métaux contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu.

II.4.1. Protection par revêtement

II.4.1.1. Protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtement métalliques :

- ✓ Ceux plus nobles que le substrat,
- ✓ Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle d'anode et se détériore, alors que le substrat « cathode », reste protégé [12].

II.4.1.2. Revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

- ✓ Les couches de conversion:

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de :

- l'anodisation ,
- la phosphatation,
- la sulfuration,
- la chromatisation.
- ✓ Les couches étrangères au substrat :

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangères au substrat, il y a :

- ceux plus noble que le substrat,
- les émaux,
- les ciments,
- les ciments réfractaires.

II.4.1.3. Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [13].

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

II.4.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [14]. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et de concentrations utilisées pour qu'un inhibiteur soit efficace il doit satisfaire un certain nombre de critères:

- ✓ Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.
- ✓ Etre efficaces à faible concentration.
- ✓ Respecter les normes de non toxicité.
- ✓ Etre peu onéreux.

II.4.2.1. Classes d'inhibiteurs :

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

- ✓ Leur composition chimique,
Inhibiteurs organiques,
Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- ✓ Leur mode d'action,

Inhibiteurs d'adsorption,
Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

- ✓ La nature électrochimique du processus,
Inhibiteurs anodiques,
Inhibiteurs cathodiques,
Inhibiteurs mixtes.

- ✓ 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 [15].

Dans la classification relative à la composition chimique., 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 [15-16].

✓ 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) [15].

✓ 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 [17].

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

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [18].

II.5. Inhibiteurs inorganiques de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024.

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

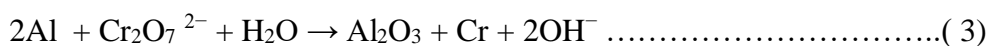
Le groupe d'inhibiteurs inorganiques sous forme de sels tels les chromates de sodium, phosphate ou molybdate. Les anions de ces composés ont le rôle de réduire la corrosion du métal. Une large gamme d'inhibiteur est testés mais sont rares les composés qui peuvent remplacer les chromates.

Les études ont montré que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ améliorent nettement les résistances à la corrosion par piqûres du matériau, en déplaçant le potentiel de piqûration vers des potentiels plus élevés (-800mV à -450mV lorsque la teneur en chromate est très élevée et dans un milieu peu corrosif en NaCl (0,05 mol.L-1)). Le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des ions et un processus d'oxydation-réduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxydes hydratés, selon la réaction (1) :



Ce phénomène favorise la formation d'une nouvelle couche d'alumine qui incorpore des oxydes de chrome très protecteurs. La compétition entre l'adsorption des espèces agressives (chlorure) et des espèces passivantes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est un facteur non négligeable sur l'efficacité de l'inhibiteur [19]. Ce mécanisme d'oxydo-réduction entre l'aluminium et le chrome est caractéristique de l'effet auto-cicatrisant des couches de conversion chromatées.

Le rôle passivant de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peu s'expliquer par l'oxydation et l'adsorption des chromates dans des milieux neutres suivant les réactions suivantes (2,3) [20].



La réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en Cr(III) ou Cr (0) est relatif à la formation de Cr_2O_3 et Cr sur la surface de l'aluminium. L'oxyde de chrome recouvre la surface du métal empêchant le contact entre la solution corrosive et l'aluminium et limite la diffusion des espèces agressives vers le substrat, ainsi la surface est protégée contre la dissolution ultérieure [21].

Le mécanisme d'inhibition de l'AA2024-T3 du molybdate était étudié par O. Lopez et col [23] par diverses méthodes électrochimiques, techniques microscopiques et spectroscopiques. Les résultats obtenues ont montrés que l'inhibition de la corrosion de l'AA2024-T3 par le molybdate pourrait suivre un procédé en deux étapes dans lequel le molybdate est rapidement réduit pour former $\text{MoO} \cdot (\text{OH})_2$ sur les particules intermétalliques, et est ensuite oxydé en oxydes de molybdène intermédiaires en présence de l'oxygène. Cela peut à son tour conduire à une acidification locale, favorisant la condensation et la polymérisation d'espèces de molybdate en solution pour former des espèces polymolybdates ($(\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ and $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$).

De plus, la dissolution des particules en phase S est diminuée, en réduisant l'enrichissement de surface en cuivre et réduction significative de la cinétique de réduction de l'oxygène.

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a montré une diminution de l'impédance totale avec l'ajout de molybdate dans l'électrolyte désaéré où $\text{MoO} \cdot (\text{OH})_2$ s'est avéré être l'espèce prédominante et le dégagement d'hydrogène domine la cinétique cathodique. En solution aérée, l'impédance totale augmentée de 40 fois en présence de

molybdate. Cela indique que l'inhibition de la corrosion de A2024-T3 par le molybdate dépend de l'oxygène en raison de la protection fourni par les espèces Mo (VI).

Les terres rares sont des inhibiteur de corrosion des alliages d'aluminium, parmi les plus efficaces on retient le cérium. Les diphenyles phosphates de cérium $\text{Ce}(\text{dpp})_3$ exhibent des caractéristiques d'un inhibiteur cathodique, les $\text{Ce}(\text{dpp})_3$ passivent les particules intermétalliques et diminuent la 44 densité de courant cathodique durant les tests de polarisation cyclique. Les complexes de terres rares peuvent remplacer les chromates [24, 25].

Hongwei Shi, et col [26] ont étudié La protection de l'alliage l'AA 2024-T3 contre la corrosion dans la solution NaCl 0,05 M par le composé cinnamate de cérium.

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

Références

- [1] Vargel, C., Corrosion de l'aluminium. Dunod, (1999).
- [2] REBOUL (M) .et CANON (R)., – Revue de l'Aluminium, (1977), 403-426.
- [3] Baret-Blanc. C : Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1997).
- [4] Szklarska-Smialowska. Z : Pitting corrosion of aluminum. Corros. Sci, 41(9), (1999), 1743–1767.
- [5] Blanc, C. et Mankowski, G., Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys. Corrosion Science, 40, (1998), 411-429.
- [6] Hugues, A., Muster, T. H., Boag, A., Glenn, A. M., Luo, C., Zhou, X., Thompson, G. E. et McCulloch, D., Co-operative corrosion phenomena , Corrosion science, V52, (2010), 665-668.
- [7] Guillaumin, V. et Mankowski, G., Localised corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media, Corrosion Science, 41, (1998), 421-438.
- [8] Zhang, W., Ruan, S., Wolfe, D. A. et Frankel, G. S, Vol. 45 (2), (2003), pp. 353-370.
- [9] Guillaumin, V. and Mankowski, G., “Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media”, Corrosion Science, V. 42, (2000), 105 – 125.
- [10] Lampeas, N. and Koustoukos, P.G., “The importance of the solution pH in electrochemical studies of aluminium in aqueous media containing chloride”, Corrosion Science, V. 36, (1994), 1011 – 1025.
- [11] Hayden, P.L. and Rubin, A.J., “Aqueous Environmental Chemistry of Metals”, Ann Arbor Science, Ed. Alan Rubin, (1976), p. 317.
- [12] Skerray, E. W., Shreir, L., Corrosion Newnes Butterworth, Landon ,(1976).

- [13] Landolt ,D., Corrosion et chimie de surface des métaux. Lausanne : P. P. U., Romandes, (1993).
- [14] Christian, F., Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990/07/10).
- [15] Landolt ?D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques etUniversitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12, (1997).
- [16] Schaschl, E., Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. By C.C. Nahan,NACE ,Houston, (1973) ,P.28.
- [17] Bounoughaz, M., « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR,17 mai (1995), pp. 34-38.
- [18] Landoct, D., « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,ISBN2-88074-245-5 ,(1993), pp188-200 .
- [19] McCafferty, E., Journal of The Electrochemical Society 137, 12, (1990), 3731-3737.
- [20] Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M. and EL-Azab, A.S.,
- [21] Kloet, J.V., Schmidt, W., Hassel, A.W. and Stratmann, M., Electrochimica Acta, V. 49, (2004), 1675 – 1685.
- [22] Lopez-Garrityz , O .and Frankel, G. S., Journal of The Electrochemical Society, 161 (3), (2014) ,95-106.
- [23] Markley, T.A., Forsyth, M. and Hughes, A.E., Electrochimica Acta, V. 52 ,(2007), 4024 - 4031.
- [24] Hill, J.-A., Markley, T., Forsyth, M., Howlett, P.C. and Hinton, B.R.W., Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016/j.jallcom. 2010. 09. 151.
- [24] Hill, J.-A., Markley, T., Forsyth, M., Howlett, P.C. and Hinton, B.R.W., Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016/j.jallcom. 2010. 09. 151.
- [26] Hongwei Shi., En-Hou Han .and Fuchun Liu.,Corrosion Science ,53 ,(2011), 2374–2384.

CHAPITRE III

Comparaison entre l'efficacité d'inhibition des sels de cérium (III) / (IV) contre la corrosion de l'alliage d'aluminium A2024 dans les solutions de chlorure.

III.1.Introduction

Un des inhibiteurs les plus utilisés jusqu'à présent est le tétraoxochromate de Zinc qui en particulier employé comme pigment anticorrosion dans un grand nombre de peintures. Cependant l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent doit être réduite, voire supprimée dans un avenir très proche, car ceux-ci ont été reconnus cancérigènes pour l'Homme et toxiques pour l'environnement. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers des composés non toxiques, l'un de ces composé est le nitrate de cérium (III) ammoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ et le nitrate de cérium (IV) ammoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

La protection anticorrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 dans des solutions NaCl 0,01 M de Ce (III) et Ce (IV) de nitrates d'ammonium ont été étudié par Matter, E.A et al . [1].

Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans la partie suivante.

III.2.Mesures électrochimiques [1]

Une cellule électrochimique plate à trois électrodes (d'un volume de 100 ml) a été utilisé pour toutes les mesures électrochimiques. Une section circulaire (d'une superficie de 2 cm^2) de chaque surface d'échantillon a été utilisée comme électrode de travail (WE). Un fil de platine d'une superficie de deux fois supérieure à celle de WE a servi de contre-électrode(CE). Une référence Ag / AgCl (RE) a été utilisée. La polarisation et les mesures d'impédance ont été effectuées avec un potentiostat / galvanostat AUTOLAB PG 30/2 (ECOCHÉMIE, Pays-Bas) soutenu par une fréquence analyseur de réponse FRA-2.

III.3.Résultats et discussion

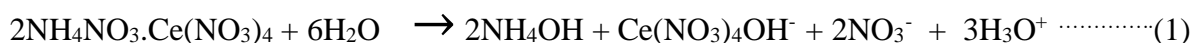
III.3.1.Les mesures de polarisation

Pour clarifier l'effet de la nature des sels de nitrate de cérium (III) ammoniacal $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$ et le nitrate de cérium (IV) ammoniacal $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ sur leurs efficacité inhibitrice, des solutions de concentration variable des deux sels de Ce étaient préparé (voir tableau 2). Les mesures électrochimiques et les caractérisations effectuées ont permis de comparer l'efficacité inhibitrice observée [1].

Tableau.III.1 : Valeurs de pH de solutions de NaCl 0,01 M avec différentes concentrations de Ce (III) et Ce (IV) sels, acquis immédiatement après préparation [1].

Sels de cerium	pH à concentration (M)				
	0 2	1×10^{-5} $1 \times 10^{-}$	5×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-3}
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$	5.9	5.6	5.5	5.4 3.3	4.4
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	5.9	4.6	3.9	3.6 1.7	2.7

La figure (III.1) révèle que les densités de courant cathodique des courbes de polarisation enregistrées en présence de sels de Ce sont de l'ordre de 2,5 à 3 fois supérieure à celles de la courbe de référence, c'est-à-dire les deux sels favorisent la corrosion de l'alliage à cette concentration. Comme on peut noter que $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ semble un stimulateur de corrosion plus puissant que $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$. L'effet stimulant qui vient d'être souligné peut être attribuée à l'aptitude des sels de Ce à s'hydrolyser dans des milieux aqueux. Comme les ions Ce^{4+} ont un rayon ionique inférieur et une charge plus élevée par rapport à ceux de Ce^{3+} , ils subissent un degré plus élevé d'hydrolyse (Eq. (1)) conduisant à des solutions de réaction acide forte [2].



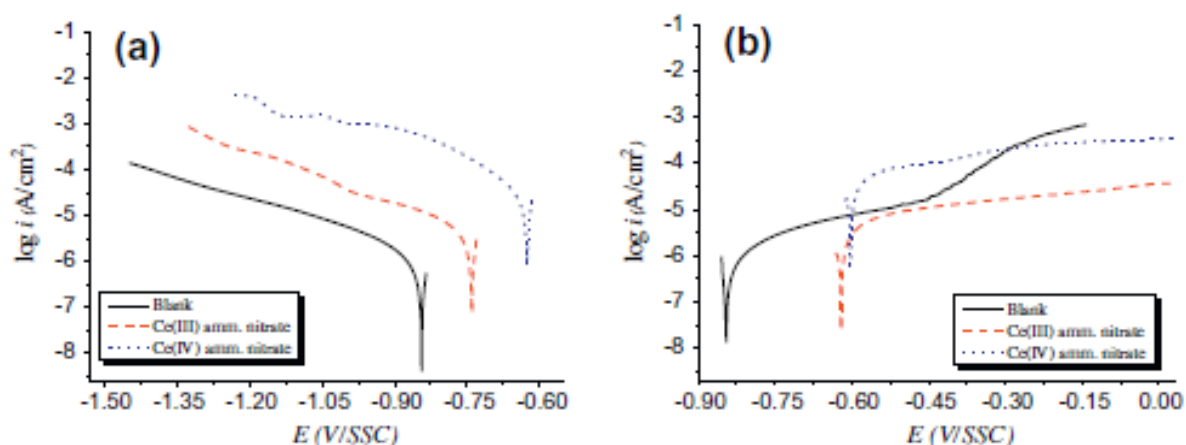


Fig III.1 : Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) des échantillons d'alliage après 24 h d'exposition au NaCl 0,01 M avec et sans des deux nitrates de cérium ammonium de concentration de 10^{-2} M [1].

Le tableau (III.1) montre les valeurs de pH de solutions 0,01 M NaCl contenant différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ et $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Les données du tableau (III.1), montrent que les deux sels de Ce forment des solutions acides lorsqu'ils sont présent à une concentration élevée. Cet effet diminue avec dilution. En outre, les solutions contenant $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ont pH inférieurs à ceux des solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$.

De plus, les données du tableau (III.1) expliquent l'aptitude des deux sels de Ce d'agir comme stimulateurs ou inhibiteurs de la corrosion de l'alliage A2024.

En cas de concentration de 10^{-2} M de chaque sel de cérium, les couches d'oxyde sur les échantillons étudiés se dissolvent en raison du caractère acide des solutions correspondantes. Par conséquent, une corrosion uniforme se produit. Cette suggestion est confirmée par la forme des courbes de polarisation anodique montrées sur la figure (III.1b) Ils sont lisses et presque horizontales. Pas de forte augmentation de la densité de courant est observée contrairement à la courbe référence. En d'autres termes, la corrosion est uniforme et aucune corrosion par piqûres n'est observée.

Le caractère du processus de corrosion change à des concentrations plus faibles des sels de Ce étudiés, en raison des valeurs de pH plus élevées respectives des solutions. Là, la couche

d'oxyde superficielle reste relativement intacte et la corrosion locale n'affectant que des zones de la surface métallique. En fait, ce sont les conditions dans lesquelles les ions cérium révèlent leur effet inhibiteur.

La figure (III. 2) montre les courbes de polarisation cathodique et anodique enregistrées après 24 h d'exposition des échantillons AA2024 à des solutions de NaCl 0,01 M contenant 5×10^{-5} mol / l de l'un ou l'autre des sels étudiés. Il est clair que la densité de courant cathodique enregistrée dans la solution du sel Ce (III) est inférieure à celle de la courbe de référence. Cela indique que la réaction cathodique et donc le processus global de corrosion est supprimée.

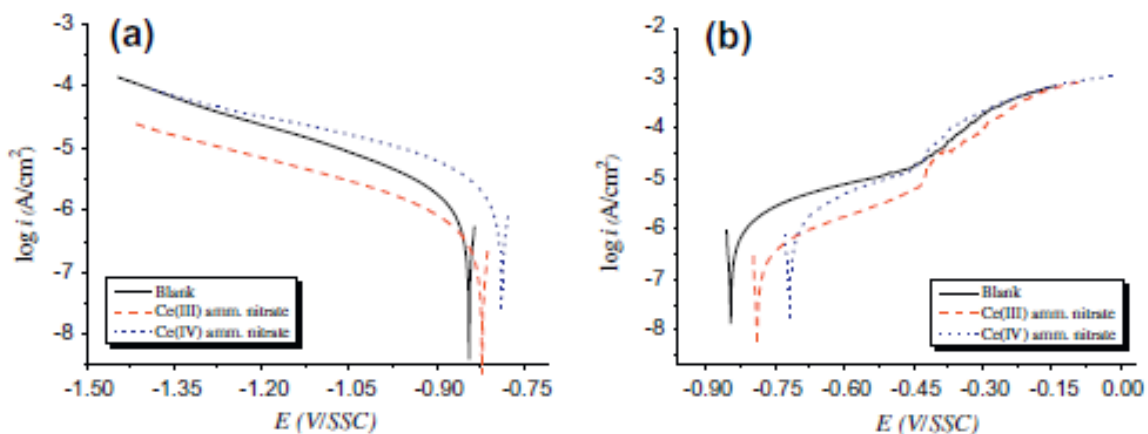


Fig III.2. Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) des échantillons d'alliage après 24 h d'exposition au NaCl 0,01 M avec et sans des deux nitrates de cérium ammonium de concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M [1].

Il ressort clairement de la figure (III.2.a) que le sel de Ce (III) se comporte comme un inhibiteur dans ces conditions également. Son effet inhibiteur est attribué à la formation d'oxydes / hydroxydes de Ce presque insolubles, qui bloque la formation de piqûres. Cet effet n'est pas non plus bien souligné pour le sel de Ce (IV) puisque sa courbe de courant cathodique est supérieure à celle du sel de Ce (III) et même du référent. Ceci est attribué à la valeur du pH plutôt bas ($pH = 3,9$) de la solution. Ce dernier c'est à dire le pH, favorise la solubilité de la couche d'oxyde superficielle.

Dans le cas des mesures de polarisation anodique (Fig.2b), le même comportement des solutions contenant à la fois des sels de Ce (III) et de Ce (IV) Est obtenu. La densité de courant anodique enregistrée dans la plage de potentiel de E_{corr} à E_{pic} dans le cas des deux sels de Ce est inférieure à celle au référent (ans sel). La diminution de la densité de courant est plus remarquable pour le sel de Ce (III) que celui de Ce (IV). Ce résultat révèle que les deux sels de cérium pourraient agir non seulement comme inhibiteurs cathodiques mais aussi comme inhibiteurs anodiques. Le caractère d'inhibition anodique des deux sels pourrait être attribué à la présence des ions nitrate, qui composait les deux sels de cérium. Selon Réf. [3], les ions nitrate inhibent la réaction partielle anodique en augmentant la formation du film d'oxyde sur les zones anodiques. En conséquence, les deux sels de cérium pourraient agir comme inhibiteurs mixtes de la corrosion de AA2024 en milieu chlorure.

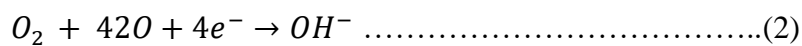
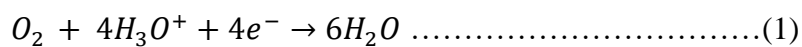
Afin de comparer l'efficacité d'inhibition pour le cérium ions, des mesures quantitatives ont été effectuées. Des courbes de polarisation anodique tracé dans un intervalle de potentiel étroit ($OCP \pm 0,030$ V) ont été utilisé pour évaluer la résistance de polarisation R_p pour tous les concentrations des deux ions cérium. Utilisant les valeurs R_p ; l'efficacité d'inhibition a également été calculée, selon la relation (1):

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p^{inh}}\right) \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

où R_p^{inh} et R_p^0 sont les résistances de polarisation de l'alliage en Solution de NaCl 0,01 M avec et sans inhibiteurs, respectivement. Il est à noter que l'effet inhibiteur des deux sels de cérium ne peut pas être comparé directement. C'est parce que les valeurs de pH des solutions diffèrent même si les concentrations sont identiques. Comme on le voit du Tableau 2, le pH est égal à 4,4 dans le cas d'une solution 10^{-3} M de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$, alors qu'à la même concentration de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ il est égale à 2.7.

En raison du manque de conditions permettant la comparaison, l'efficacité d'inhibition est soumise à une élucidation intégrale, en faisant varier la concentration dans la gamme de 10^{-5} à 10^{-2} mol / l et le temps d'exposition des éprouvettes d'alliage au milieu corrosif de 2 à 144 h. La résistance de polarisation et les valeurs d'efficacité d'inhibition calculées pour les deux sels de Ce sont représentés dans les tableaux 3a et 3b, respectivement.

Les données du tableau 3 montrent que l'activité inhibitrice est en fait négatif sur toute la plage de temps d'exposition dans le cas de 10^{-2} M et 10^{-3} M de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Un effet inhibiteur négatif n'est observé que dans une solution 10^{-2} M de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ pendant les premières heures d'exposition. L'effet dans cette solution est positif pour des temps d'exposition supérieurs à 24 h. Ce comportement peut être attribué à l'hydrolyse plus forte du sel de Ce (IV) dans les milieux menant à des valeurs de pH de solution plus faibles. Cela affecte à son tour sur la procédure de réduction de l'oxygène, qui suit l'équation. (1) au lieu de l'équation (2) ou en d'autres termes, une corrosion acide [4,5] .



En fait les réactions (1) et (2) fonctionnent en parallèle et le pH du milieu détermine quelle est l'une d'entre elles prédomine.

Des solutions stables des deux sels se forment dans un intervalle de concentration de 1×10^{-5} mol / l à 1×10^{-2} mol / l. Leurs différentes valeurs de pH déterminent la forme des ions cérium présents. Il est rapporté [6,5] que les solutions des sels de cérium de valence trois contiennent non seulement les ions Ce^{3+} mais aussi les complexes $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$. Dans des solutions de sels de cérium tétravalents, les ions Ce^{4+} et complexes comme $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ et $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ pourraient se présenter en fonction du pH de la solution. Cette situation devient même plus compliquer en raison de la présence d'oxygène de l'air. Dans les solutions aérées les ions Ce^{3+} peuvent être oxydés en Ce^{4+} à $\text{pH} < 1$, et ils peuvent former des précipités de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ à $\text{pH} > 4$ ou des précipités de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ à $\text{pH} > 11$ [5]. Les valeurs de pH des solutions affectent également la solubilité de la couche d'oxyde superficielle du substrat. Les données du tableau (III. 2a) révèlent que du point de vue de la prévention, la combinaison la plus efficace de la précipitation des hydroxydes de cérium et de l'insolubilité du film d'oxyde est atteint dans la plage de 10^{-5} à 10^{-2} mol / l pour le nitrate d'ammonium de cérium (III), tandis que pour celui de cérium (IV), il est atteint uniquement dans le cas d'une solution 10^{-5} M. Par conséquent, il peut être conclu que le sel de Ce (III) devrait être le composé préféré pour l'inhibition de corrosion par piqûres d'alliage AA2024.

CHAP III : Comparaison entre l'efficacité d'inhibition des sels de cérium (III) / (IV) contre la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 dans les solutions de faible concentration de chlorure.

Tab(III.2a) : Valeurs moyennes de la résistance de polarisation avec leur écart type ($R_p \pm S$) des échantillons AA2024 après différentes périodes d'exposition d'immersion dans un milieu NaCl 0,01 M avec différentes concentrations de nitrates d'ammonium Ce (III) et Ce (IV)[1].

Concentration (M) du sel	($R_p \pm S$) au temps (h)				
	2	6	24	72	144
Ce(III) salt					
1×10^{-2}	0,29 \pm 0,02	0,35 \pm 0,03	0,54 \pm 0,05	1,51 \pm 0,13	1,43 \pm 0,16
1×10^{-3}	1,18 \pm 0,13	1,92 \pm 0,21	3,43 \pm 0,41	6,78 \pm 0,74	10,3 \pm 1,2
1×10^{-4}	3,22 \pm 0,35	3,68 \pm 0,41	5,38 \pm 0,59	11,3 \pm 1,1	11,4 \pm 1,2
5×10^{-5}	1,82 \pm 0,16	2,32 \pm 0,21	7,69 \pm 0,84	9,50 \pm 0,76	5,78 \pm 0,63
1×10^{-5}	1,16 \pm 0,09	1,31 \pm 0,10	2,20 \pm 0,17	5,89 \pm 0,67	2,67 \pm 0,24
Ce(IV) salt					
1×10^{-2}	0,02 \pm 0,001	0,03 \pm 0,002	0,07 \pm 0,004	0,08 \pm 0,009	0,08 \pm 0,007
1×10^{-3}	0,06 \pm 0,005	0,11 \pm 0,0012	0,14 \pm 0,011	0,33 \pm 0,02	0,45 \pm 0,05
1×10^{-4}	0,49 \pm 0,054	0,621 \pm 0,056	1,15 \pm 0,12	3,49 \pm 0,42	1,32 \pm 0,11
5×10^{-5}	0,89 \pm 0,098	1,50 \pm 0,13	1,60 \pm 0,17	5,45 \pm 0,65	3,04 \pm 0,36
1×10^{-5}	1,19 \pm 0,10	1,60 \pm 0,14	2,44 \pm 0,29	3,13 \pm 0,34	2,80 \pm 0,25

Tableau (III.2b) : Efficacité d'inhibition η (%) de la corrosion des échantillons AA2024 après différentes périodes d'exposition d'immersion dans un milieu NaCl(0,01 M) avec différentes concentrations de Ce (III) et Ce (IV) nitrates d'ammonium[1].

Concentration en -ion Ce(M)	η du sel Ce(III) au temps (h)					η du sel Ce(V) au temps (h)					
	2	6	24	72	144	2	6	24	72	144	
1×10^{-2}	-	-	-	24,8	20,6	-	-	-	-	-	-
	291*	227*	109*			4838*	4838*	3813*	1569*	1318*	1374*
1×10^{-3}	3,7	40,9	66,9	83,3	88,9	-	-	-913*	-716*	-242*	-152*
						1760*	1760*				
1×10^{-4}	64,8	69,2	78,9	89,8	90,1	-131*	-131*	82,2*	0,96	67,5	14,2
5×10^{-5}	37,7	51,0	85,2	88,1	80,3	-26,8	-26,8	24,3	29,1	79,2	62,7
$1 \times \pm 10^{-5}$	1,9	13,4	48,3	80,7	57,5	4,3	4,3	29,1	53,5	63,7	59,4

Les données du tableau (III.2.b) montrent également que l'effet inhibiteur positif des deux sels de cérium atteint sa valeur maximale après environ 72 h d'exposition aux solutions

respectives. Dans certains cas, l'efficacité de l'inhibiteur diminue après une exposition prolongée de 144 h. Les données du tableau montrent également que l'efficacité d'inhibition des deux sels de cérium devient presque identique pendant toute la période d'exposition mais en cas de très faibles concentrations où les valeurs de pH des solutions sont très proches.

À partir des mesures de polarisation, il est bien établi que l'efficacité d'inhibition élevée des solutions de nitrate d'ammonium Ce (III) est due à la présence des espèces Ce^{4+} avec Ce^{3+} dans ses dépôts [6,7–8], mais l'addition directe de nitrate d'ammonium Ce (IV) ne conduit pas à une efficacité d'inhibition plus élevée.

III.3.2. Les spectres d'impédance

Comme on le voit sur la figure (III.3), les spectres d'impédance sont composés d'un demi-cercle capacitif fortement déprimé. La dépression résulte de la superposition de deux constantes de temps ($\tau = RC$) provenant de la connexion en parallèle de la résistance R et du condensateur C . Selon la réf. [10] la constante de temps à haute fréquence contient les informations concernant la couche d'oxyde (R_{oxy} et C_{oxy}) ensemble avec toutes les modifications possibles de sa structure (défauts, dépôts, etc.), tandis que la basse fréquence correspond au processus de transfert de charge sur l'interface métal / électrolyte (R_{ct} et C_{dl}).

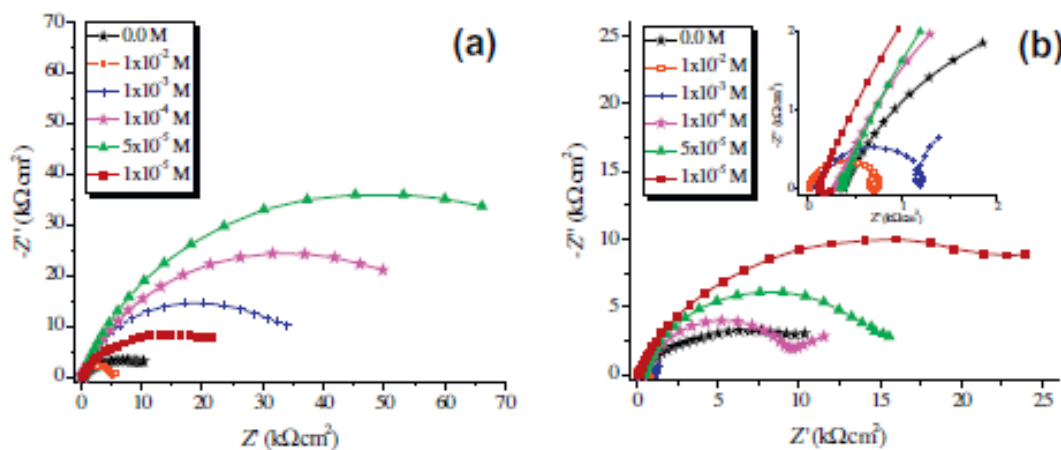


Fig. III.3 : Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance pour les échantillons, après 24 h d'exposition au milieu corrosif de 0,01 M NaCl) avec différentes concentrations de a - Ce (III) et b - les nitrates d'ammonium de Ce (IV).

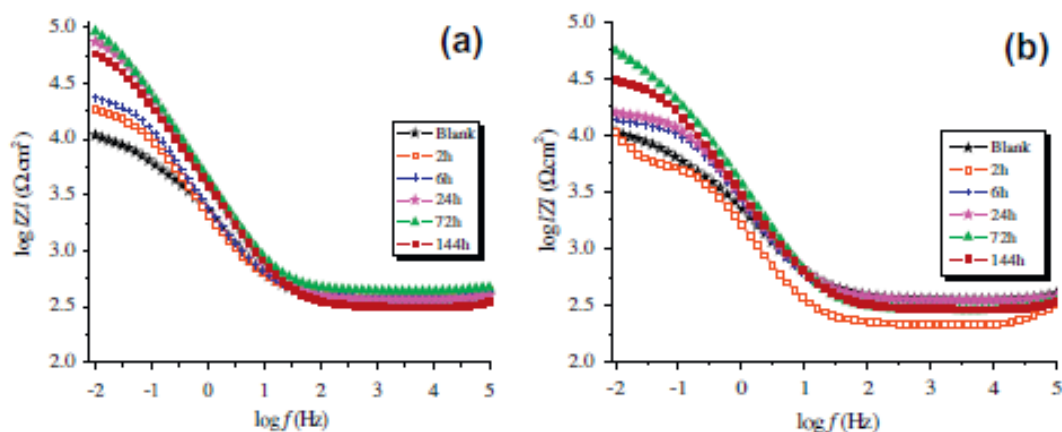


Fig. III.4 : Spectres d'impédance dans les tracés de Bode et leur évolution au cours de l'exposition des échantillons dans le milieu corrosif composé de 0,01M NaCl contenant 5×10^{-5} M pour: a - Nitrates d'ammonium de Ce (III) et b - Ce (IV) [1].

Les spectres d'impédance de la figure (III.3) confirment les résultats des mesures de polarisation. Dans le cas de concentrations élevées des deux sels cérium (solution 10^{-2} M de sel de Ce (III), ainsi que 10^{-2} M et 10^{-3} M solution de sel de Ce (IV)), les demi-cercles capacitifs dans les graphiques de Nyquist ont des rayons plus petits que celui du spectre de référence. À ces concentrations, les deux sels de Ce ne n'empêche pas la corrosion de l'alliage; ils contribuent plutôt à son accélération.

En revanche, à des concentrations inférieures à celles mentionné ci-dessus, les rayons des demi-cercles capacitifs sont relativement supérieurs à celui de la solution à blanc. Cela signifie que le processus de corrosion dans ces solutions est empêché, de sorte que les deux sels agissent comme des inhibiteurs. Les spectres d'impédance confirment également le fait que les ions cérium ajoutés au milieu corrosif sous forme de sels de nitrates d'ammonium de Ce (III) et Ce (IV) inhibent toujours la corrosion de l'alliage AA2024. Ils peuvent agir comme activateurs dans des conditions spécifiques.

Les mesures d'impédance sont effectuées dans les deux solutions de sels de concentration identiques de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \text{l}$ (Fig. 4a – b) visant à suivre l'effet du temps d'exposition sur l'efficacité d'inhibition. Les deux sels de Ce ont révélé une efficacité inhibitrice élevée (Tableau III.3.b) à cette concentration. On voit sur la figure que pour les deux sels l'augmentation du temps d'exposition conduit à une augmentation du module d'impédance à 10^2 Hz. Il atteint sa valeur maximale dans les 72 h puis diminue. En d'autres termes, ces résultats confirment ceux obtenus dans les mesures de la résistance de polarisation.

III.4. Conclusion

Les résultats ont montré que les deux sels de cérium pouvaient se comporter soit comme des inhibiteurs, soit comme des activateurs du processus de corrosion, selon la variation du pH.

À $\text{pH} < 3,5$, la corrosion de l'alliage est uniforme et aucune protection par les ions Ce est enregistrées. La corrosion devient localisée. A des valeurs de pH plus élevée, les deux solutions de sels exhibent un effet inhibiteur. Ce dernier dépend de la concentration du sel utilisée et la durée de l'exposition des échantillons aux milieux corrosifs. Les solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ d'une concentration de 10^{-4} mol / l montre une efficacité d'inhibition de 90% durant 144 heures d'immersion.

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

Références

- [1] Matter , E.A ., Kozhukharov b ,S ., Machkova b, M .,Kozhukharov b, V ., Corrosion Science, 62, (2012) ,22–33.
- [2] Kilbourn, B.T, Cerium and cerium compounds, in: Kirk-Othmer (Ed.),Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 2003, pp. 670–692.
- [3]. Pyun, S.I., Moon, S.M., J.Solid State Electrochem, 3, (1999) ,331–336.
- [4] Kaesche, H. (Gov. Ed.), Corrosion of the metals, Metallurgy, Moskow, 1984, p.133 (in Russian).
- [5]. Yu, P., Hayes ,S.A ., O’Keefe,T.J., OKeefe,M.and Stoffer ,J.O .,J. Electrochem. Soc. 153,(2006), C74–C79.
- [6] Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Lamaka, S.V.and Ferreira, M.G.S., J. Phys. Chem. B 110 ,(2006), 5515–5528.
- [7] Mansfeld, F .Y., Wang, H., Shih., Electrochim. Acta, 37, (1992) ,2277–2282.
- [8] Xingwen, Y.C., Chunan, Y., Zhiming, Z., Derui, Y. and Zhongda., Corros. Sci,43, (2001), 1283–1294.
- [9] Hughes,A.E., Gorman, J.D.and Paterson, P.J.K., Corros. Sci. 38 ,(1996),1957–1976.
- [10] Mishra,A.K., Balasubramaniam, R., Mater. Chem. Phys,103, (2007) ,385–393.

CONCLUSION

Conclusion

Les composés à base de chrome hexavalent sont industriellement utilisés pour inhiber la corrosion des alliages d'aluminium. Ils sont reconnus comme étant des inhibiteurs de corrosion très efficaces et permettent de renforcer les propriétés inhibitrices de la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface en présence d'oxygène dans un environnement favorable. Cependant ces composés sont toxiques et cancérigènes. Ils doivent être éliminés (directives européennes) et remplacés par de nouveaux inhibiteurs de corrosion inorganiques et organiques, aussi efficaces mais respectueux de l'environnement.

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

En perspective nous proposons dans le cadre de la poursuite de ce travail :

- Etudier l'effet synergétique de plusieurs inhibiteurs de corrosion organiques et inorganiques.
- De faire une étude expérimentale en utilisant des techniques électrochimiques classiques, la spectrométrie d'impédance et les techniques d'analyse et de caractérisation des surfaces (Microscopie optique, microscopie électronique à balayage).