

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) del'université
Abderrahmane MIRA-Bejaia.

Mémoire de la fin de cycle

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par

KHAMIS Islem & BOUKHEZZAR Toufik

Thème

**Effet du pH sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans NaCl
3,5%**

Soutenu le 03/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme AIT AHMED Nadia	MCA	Université de Bejaia	Présidente
Mr MAIZIA Radouane	MCB	Université de Bejaia	Examineur
Mme ALIOUANE Nabila	Professeur	Université de Bejaia	Promotrice
Mlle SAIT Naima	Docteur	Université de Bejaia	Co- Promotrice

Année Universitaire : 2021/2022

DEDICACE

En guise de reconnaissance, Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leur soutien, leur amour et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes chères sœurs et frères pour leur affection,
compréhension et patience,

A mes meilleurs amis : Mohamed Lamine, Fahem, Khalil,
Badis et Walid pour leur soutien, leurs conseils, leur
gentillesse et surtout leur disponibilité.

A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du présent
mémoire.

Islem KHAMIS

DEDICACE

En guise de reconnaissance, Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leur soutien, leur amour et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes chères sœurs et frères Pour leur affection,
compréhension et patience,

A mes meilleurs amis : Massi, Morad, Idir, jugo et Ami
Ahmed pour Leur soutien, leurs conseils, leur
gentillesse et surtout leur disponibilité.

A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du présent
mémoire.

Toufik BOUKHEZZAR

Remerciements

Au terme de ce mémoire nous tenons à remercier, en premier lieu Dieu le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

Ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de l'université Abderrahmane MIRA-Bejaia.

*Nous tenons à remercier vivement notre promoteur Madame **ALIOUANE Nabila**, Professeur à l'université de Bejaia pour diriger ce travail, je remercie infiniment pour sa disponibilité, ses conseils, et ses discussions scientifiques, ainsi que pour sa gentillesse et sa grande patience jusqu'à la fin de ce mémoire.*

*Nos remerciements s'adressent également à Dr **SAIT Naima** pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.*

*Nos remerciements vont également à Mme **AIT Ahmed Nadia**, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de soutenance. Nous adressons aussi nos remerciements à Mr **MAIZIA Radouane**, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, d'avoir accepté de juger notre travail.*

On remercie chaleureusement notre famille du laboratoire ; Walid, Dihia, Amal et Celia.

Les derniers mots vont vers les membres de nos familles, qui nous ont apportés leur soutien, leurs encouragements et leurs amours incessants qu'ils nous ont toujours témoignés.

A toutes et à tous un grand merci et une infinie reconnaissance.

Liste des notations et abréviations

- A : Acétate de sodium.
- B : Benzoate de sodium.
- C : Carbonate de sodium.
- pH : potentiel hydrogène.
- Al^{+3} : ions d'aluminium.
- Al_2O_3 : l'alumine.
- $Al(OH)_3$: l'hydroxyde d'aluminium
- MO : Microscope optique.
- R^2 : Coefficient de corrélation moyen.
- CE : Contre électrode (auxiliaire).
- i_{corr} : Densité de courant de corrosion.
- DRX : Diffraction des rayons X.
- ECS : Electrode au calomel saturé.
- ET : Electrode de travail.
- ER : Electrode de référence.
- EI : Efficacité Inhibitrice.
- MEB : Microscopie électronique à balayage.
- M : mol/l
- m_i : Masse des échantillons avant l'immersion.
- m_f : Masse des échantillons après l'immersion.
- E_{corr} : Potentiel de corrosion
- OCP : Potentiel en circuit ouvert.
- Δm : Perte de masse moyenne des échantillons de l'aluminium exprimé en mg.
- S : surface de l'échantillon exposé en cm^2 .
- t : temps d'immersion.
- θ : Taux de recouvrement.
- V_{corr} : Vitesse de corrosion.
- V_b : Vitesse de balayage.
- β_a : Pente anodique de tafel.
- β_c : Pente cathodique de tafel.
- R_p : Résistance de polarisation.

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1. Structure cristalline de l'aluminium 4
Figure I.2. Répartition de la consommation d'aluminium sur les différents secteurs 9
Figure I.3. Diagrammes potentiel-pH à 25°C de l'aluminium ; (a) diagramme de Pourbaix dans de l'eau pure, (b) diagramme expérimental dans de l'eau de mer 16
Figure I.4. Structure cristalline de NaCl..... 18
Figure I.5. Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'aluminium 20
Figure I.6. Moyens de prévention de la corrosion 20
Figure I.7. Classement des inhibiteurs de corrosion 22

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

Figure II.1. Image d'un échantillon en plaquette d'aluminium..... 27
Figure II.2. Machine polisseuse 28
Figure II.3. Echantillons préparés 28
Figure II.4. pH-mètre : mesure de l'acidité 29
Figure II.5. Balance de mesure de perte en poids 29
Figure II.6. Image photographique des échantillons 31
Figure II.7. Appareil de microscope optique..... 31
Figure II.8. Image du potentiostat/Galvanostat voltalab 40 32

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1. Image de l'aluminium par microscope optique 36
Figure III.2. Image de l'aluminium obtenu par MEB 36
Figure III.3. Spectre de diffraction de rayons X (DRX) de l'aluminium poli à l'état miroir 37
Figure III.4. Evolution de la vitesse de corrosion de l'aluminium en fonction du pH dans NaCl 3,5%, à 25°C 39

Figure III.5. Microstructure de la surface de l'aluminium par microscope optique après test dans la solution NaCl (3,5%) à différentes valeurs de pH, à 25°C	40
Figure III.6. Effet du pH sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, d'une électrode de l'aluminium dans NaCl 3,5%, à température ambiante	42
Figure III.7. Courbes de polarisation d'une électrode d'aluminium à différentes valeurs de pH (2, 8 et 12), dans une solution de NaCl (3.5%), $V_b = 5$ mV/s	44
Figure III.8. Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur, à différents pH	46
Figure III.9. L'effet des additifs sur la variation du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) de l'Al à différentes concentrations et à pH 2 et 12.....	49
Figure III.10. Courbes de polarisation de l'aluminium dans la solution NaCl 3.5% avec et sans additifs (acétate de sodium (A), benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C)) à différentes concentrations (0,02M, 0,05M et 0,08M) pour pH (2 et 12).....	51
Figure III.11. Variation de la densité de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% aérée en fonction de la concentration d'inhibiteur	52
Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Langmuir des additifs sur l'aluminium dans La solution NaCl 3,5% aérée, à pH 2 et 12	54

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Les principales propriétés mécaniques de l'aluminium.....	7
---	----------

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

Tableau II.1. Conditions et paramètres opératoires	30
---	-----------

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1. Valeurs de vitesse de corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% à différentes valeurs de pH à 25°C et après 12 jours d'immersion	38
--	-----------

Tableau III.2. Paramètres de corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% en fonction du pH	44
---	-----------

Tableau III.3. Paramètres cinétiques de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans une solution de NaCl 3.5% en présence ou en absence d'additifs, à différentes valeurs de pH (2 et 12) à 25°C et après 12joursd'immersion	47
--	-----------

Tableau III.4. Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl 3.5% en présence ou en absence d'additifs	53
--	-----------

Tableau III.5. Microstructure de la surface de l'aluminium par microscope optique (MO) en présence des additifs à différents concentrations dans NaCl 3,5% à pH 2 et 12.....	55
---	-----------

Table des matières

Liste des notations et abréviations.	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	IV
Table des matières.	V

Introduction générale

Introduction générale.	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction	2
I.1. L'aluminium.....	2
I.2. Propriétés de l'aluminium	3
I.2.1. Structure atomique.....	3
I.2.2. Isotope de l'aluminium.....	4
I.2.3. Structure cristalline.....	4
I.2.4. Effets des additions et des impuretés.....	5
I.2.5. Température de fusion	5
I.2.6. Point d'ébullition.....	5
I.2.7. Masse volumique.....	5
I.2.8. L'enthalpie de vaporisation	5
I.2.9. Propriétés optiques	5
I.2.10. Propriétés mécaniques.....	5
I.2.11. Propriétés chimiques	7
I.3. Les domaines d'applications de l'aluminium.....	7
I.3.1. Dans le domaine de l'automobile	8

Table des matières

I.3.2. Dans le domaine de l'aérospatiale.....	8
I.3.3. Dans le domaine du transport ferroviaire	8
I.3.4. Dans le domaine marin	8
I.3.5. Dans le domaine de l'alimentation	8
I.3.6. Dans le domaine de la construction.....	8
I.3.7. Dans le domaine de l'électricité	9
I.4. Utilisation du l'aluminium dans les emballages.....	9
I.5. L'effet de l'aluminium sur la santé.	9
I.6. Les atouts de l'Aluminium	10
I.6.1. Légèreté	10
I.6.2. Conductivité thermique	10
I.6.3. Conductivité électrique.....	11
I.6.4. Tenue à la corrosion	11
I.6.5. Aptitude aux traitements de surface	11
I.6.6. Diversité des alliages d'aluminium	11
I.6.7. Recyclage	12
I.6.8. Facilité de mise en œuvre	12
I.7. La corrosion	12
I.7.1. Facteurs de la corrosion	13
I.8. Corrosion de l'aluminium	13
I.9. Rôle de film d'oxyde.....	14
I.10. Influence du pH sur la corrosion de l'Aluminium	14
I.10.1. Définition du pH (potentiel hydrogène)	15
I.10.2. Influence du pH de la solution sur la vitesse de dissolution du film d'oxyde d'Aluminium.	15

Table des matières

I.10.3. Diagramme de POURBAIX	15
I.11. Rôle du Cl ⁻ dans la corrosion de l'Aluminium.....	17
I.11.1. Les Chlorures.....	17
I.11.2. Le chlorure de sodium	17
I.11.3. Application de l'Aluminium en présence de chlorures de sodium NaCl	18
I.11.4. Salinité.....	19
I.12. Corrosion par piqûres.....	19
I.13. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium	20
I.14. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	21
I.14.1. Rôle d'inhibiteurs.....	21
I.14.2. Propriétés de l'inhibiteur	21
I.14.3. Les classes d'inhibiteurs	21
I.14.4. Nature de l'inhibiteur.....	22
I.14.4.1. Les inhibiteurs organiques	22
I.14.4.2. Les inhibiteurs minéraux	23
I.15. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion	23
I.15.1. Gravimétrie.....	23
I.15.2. Méthodes électrochimiques	23
I.15.2.1. Méthode stationnaire	24
I.15.2.2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	24
I.15.3. Examen de la surface par la microscopie électronique à balayage... ..	25

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

II. Introduction	26
II.1. Produits et solvant utilisés.....	26

II.2. Matériaux utilisés	26
II.2.1. Aluminium étudié	26
II.2.2. Préparation des échantillons	27
II.2.2.1. Prélèvement des échantillons	27
II.2.2.2. Polissage des échantillons	27
II.3. Préparation de l'électrolyte	28
II.4. Perte en poids	29
II.5. Conditions opératoires	29
II.6. Protocole expérimental a gravimétrie	30
II.7. Technique d'analyse de la surface	
II.7.1. Microscopie optique	31
II.7.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
II.7.3. Diffraction des rayons X (DRX)	32
II.8. Dispositif expérimentale	32
II.10. Isothermes d'adsorptions	32
II.11. Méthode des calculs	33

Chapitre III : Résultats et discussions

III. Introduction	35
III.1. Technique d'analyse des surfaces	35
III.1.1. Microscope optique	35
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	36
III.2. Effet du pH sur le comportement à la corrosion de l'aluminium	37
III.2.1. Résultats des tests de perte de masse	37
III.2.1.1. Observation au microscope optique	40

Table des matières

III.2.2. Mesures électrochimiques	41
III.2.2.1. Evolution du potentiel de corrosion (OCP)	41
III.2.2.2. Courbes de polarisations	42
III.3. Effet des additifs chimiques sur le taux de corrosion de l'aluminium.....	45
III.3.1. Mesures gravimétriques.....	45
III.3.2. Mesures électrochimiques	48
III.3.2.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP)	48
III.3.2.2. Les courbes de polarisation	50
III.4. Isotherme d'adsorption	53
III.5. Observation au microscope optique.....	55
III.6. Conclusion	56
Conclusion générale	57
Recommandations	
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Avec une consommation mondiale annuelle de 25 millions de tonnes, l'aluminium est le leader de la métallurgie des métaux non ferreux [1]. Le développement d'applications pour l'aluminium et ses alliages, en particulier dans les domaines du transport, du bâtiment, de l'électrotechnique et de l'emballage, peut être attribué à plusieurs de ses propriétés utiles [2]. La caractéristique la plus importante de l'aluminium est sa résistance à la corrosion, en raison de sa capacité à former un film protecteur (Al_2O_3) sur sa surface. Cette résistance à la corrosion, cependant, se détériore facilement dans les milieux acides et basiques. La présence d'ions chlorure dans un milieu, en particulier dans des conditions d'eau de mer ou d'atmosphère marine, est désavantageuse pour l'aluminium et ses alliages, réduisant ainsi sa résistance à la corrosion [1]. De nombreux efforts ont été déployés pour éviter ce problème. L'un des plus utilisés consiste à modifier la composition de l'électrolyte, en ajoutant des inhibiteurs de corrosion [3]. En raison de la complexité de la corrosion et de ses processus d'inhibition, les propositions de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces sont actuellement issues d'essais expérimentaux qui permettent de savoir si une molécule spécifique est efficace ou non pour un substrat donné dans un milieu donné.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement à étudier le comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion dans différents milieux électrolytiques à savoir l'acétate de sodium, le benzoate de sodium et le carbonate de sodium, de l'aluminium qui est largement utilisé, par exemple, comme matériaux de revêtement mural.

Notre travail se présente en trois chapitres :

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

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

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

Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction

La première apparition de l'aluminium était en 1854 lors d'une présentation à l'académie des sciences par le chimiste français Sainte-Claire Deville, sous la forme d'un lingot. Cette pièce avait été obtenue par voie chimique. En 1886 il y'a eu l'invention du procédé d'électrolyse de l'aluminium par Paul Héroult (France) et Charles Martin Hall (USA). Cette découverte a donné le coup d'envoi pour le développement de la métallurgie ainsi l'aluminium est devenu, en un siècle, le deuxième métal le plus utilisé, après l'acier.

L'aluminium a connu un développement très important grâce notamment à son utilisation dans plusieurs industries comme le transport (aviation, automobile, marine), l'emballage, le bâtiment, l'électricité, la mécanique...etc.

La majorité des métaux ne sont pas stable du point de vue thermodynamique : au contact de l'atmosphère, ils forment une couche qui peut ne pas être protectrice, dans ce cas la dégradation du métal va se poursuivre plus au moins rapidement selon différents paramètres comme la température et l'humidité. Dans des milieux fluides, les phénomènes sont plus complexes, dans ce cas nous parlons de la corrosion électrochimique. Cette dernière se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal, l'alliage métallique ou dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage de courant.

Dans tous les cas, le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et son environnement liquide ou gazeux. Elle se produit généralement par une diminution de poids, d'altération de la surface et d'affaiblissement.

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 à 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 à 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 ($2,65 \cdot 10^{-8} \text{ m}\Omega$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$), sa bonne conductivité thermique ($237 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$), 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 du 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 correspondants 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 de l'aluminium

I.2.1. Structure atomique

L'aluminium pur possède un symbole chimique Al, a comme numéro atomique $Z = 13$ ce qui signifie qu'il possède un total de 13 électrons. Les deux premiers électrons viennent compléter la première couche que l'on note (K)². Il reste ensuite $13 - 2 = 11$ électrons : les 8 Electrons suivants viennent compléter la couche L ce qui donne (K)²(L)⁸. Il reste $13 - 2 - 8 = 3$ électrons qui appartiennent donc à la couche M. La configuration électronique de l'atome

d'aluminium est donc $(K)^2(L)^8(M)^3$. L'aluminium appartient au groupe (IIIA) du tableau périodique des éléments. La masse atomique de l'aluminium est : **26.98154 g/mole**.

I.2.2. Isotope de l'aluminium

Les atomes qui ont le même nombre atomique Z mais des nombres de masses différents sont des isotopes.

L'aluminium (Al) possède 22 isotopes connus, de nombre de masse variant entre 21 et 42. Seul ^{27}Al est stable.

La plupart des isotopes de l'aluminium ont une demi-durée de vie inférieure à 7 minutes et la plupart d'entre eux inférieure à une seconde. Il existe dans la nature à l'état de traces (concentration $<10^{-4}\%$) [5].

I.2.3. Structure cristalline

L'aluminium est un métal de structure cristalline cubique à face centrées (CFC), il a toujours à l'état solide, la même structure cristalline quelle que soit la température.

La figure I.1 ci-dessous a un paramètre de maille $a = 0,4049596 \text{ nm}$ à 298 K. Son rayon atomique est de 0,182 nm.

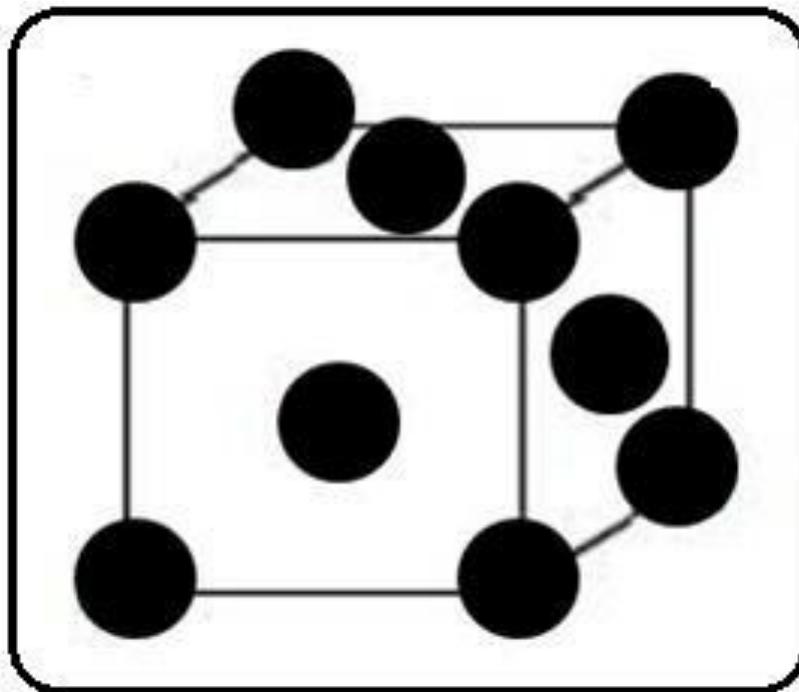


Figure I.1. Structure cristalline de l'aluminium.

I.2.4. Effets des additions et des impuretés

La plupart des éléments d'addition modifient les propriétés chimiques et mécaniques de l'aluminium, mais ne modifient que très faiblement le paramètre de maille de l'aluminium. Une faible évolution du paramètre de maille change considérablement les propriétés mécaniques et physiques du matériau.

I.2.5. Température de fusion

Comme pour tous les métaux, le point de fusion de l'aluminium dépend de sa pureté. Il varie de 657 à 660°C.

- De 559 à 660°C pour l'aluminium de pureté de 99,99%.
- 657 °C pour un aluminium « commercial ».

I.2.6. Point d'ébullition

L'aluminium est peu volatil. Le point d'ébullition n'est pas connu avec précision. Il se situe entre 2700 et 2800 K (2477°C) étant la valeur admise.

I.2.7. Masse volumique

Parmi les métaux usuels, c'est l'aluminium qui est le plus léger. La masse volumique mesurée à partir des paramètres cristallins, et à 20 °C est 2.7g/cm³.

I.2.8. L'enthalpie de vaporisation

Appelée aussi chaleur latente de vaporisation, au point d'ébullition 2767K (2494°C), elle est de : 290,93 kJ. Mol⁻¹ (69,5 kcal. Mol⁻¹), soit 10, 76 kJ.g⁻¹.

I.2.9. Propriétés optiques

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium est élevé, il est de l'ordre de 80% dans le spectre visible. Il dépend de l'état de la surface du métal. L'aluminium déposé sous vide en couche mince qui présente la réflectivité la plus élevée, supérieure à 90% dans le spectre du visible. Une surface rugueuse possède un faible pouvoir réflecteur. Le pouvoir réflecteur dépend du titre de l'aluminium en éléments d'alliages.

I.2.10. Propriétés mécaniques

L'essai de traction est la méthode la plus simple pour la détermination de la résistance à la déformation et de la plasticité des métaux et des alliages.

Ses résultats sont valables pour tous les procédés du travail des métaux et des alliages par déformation.

❖ La limite élastique

Est la contrainte à partir de laquelle les dislocations commencent à se mouvoir, c'est la limite entre le domaine élastique et le domaine plastique.

❖ Limite d'élasticité conventionnelle

Est la contrainte pour laquelle l'allongement résiduel atteint 0.02% de la longueur utile de l'éprouvette.

❖ Module de YOUNG

L'aluminium est trois fois moins rigide que les aciers, son module de Young est de 70000MPa (par contre pour les aciers de construction c'est 210 000MPa). Les caractéristiques de traction dépendent de la nature de l'alliage et de son état métallurgique (recuit, écroui ou trempé).

Malgré que les éléments d'addition offrent à l'aluminium une multitude de propriétés, mais la plupart d'entre eux n'ont pas une grande influence sur le module de Young. On peut citer deux exceptions notables : le lithium dont de faibles additions (moins de 2 %) augmente le module de Young de 10 % et le silicium à 7 % qui augmente le module jusqu'à 74 000MPa. Le module d'élasticité augmente en présence des impuretés et les éléments d'addition [6, 7].

❖ Coefficient de POISSON

Le coefficient de Poisson permet d'estimer l'aptitude du métal ou de l'alliage à la compression. Il exprime le rapport entre les allongements relatifs transversaux et longitudinaux. Généralement, pour l'aluminium, on prend la valeur de 0,35 [5,8]. L'aluminium est très bien déformable à froid et à chaud, très ductile à toutes températures. Ce qui facilite son usinage et sa mise en forme, et cela grâce à sa structure cristalline cubique à face centrées (CFC) [5, 9]. Les principales caractéristiques retenues sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Les principales propriétés mécaniques de l'aluminium [5].

Propriétés	Valeur
Module d'élasticité	70000 Mpa
Module de cisaillement	27000 Mpa
Charge de rupture	80 à 100
Coefficient de POISSON	0,35
Limite d'élasticité 0,2%	30 à 40 MPa
Coefficient de dilatation linéique a	$23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Masse volumique p	2700 Kg.m^{-3}
Allongement à la rupture A	25 à 30 %

I.2.11. Propriétés chimiques

L'aluminium est un métal fortement oxydable grâce à la couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) qui se forme à la surface, l'aluminium et ses alliages résistent relativement bien à la corrosion. Cette couche se caractérise par sa compacité et sa réfraction. On peut d'ailleurs la rendre plus épaisse par anodisation pour résister aux attaques violentes des bases, l'aluminium et ses alliages peuvent être utilisés comme revêtement extérieur des bâtiments.

Lorsqu'il y a contact de l'aluminium avec certain corps comme l'eau de mer et les solutions salines, cette couche d'alumine peut être altérée, l'oxydation de l'aluminium se poursuit alors très rapidement. Donc le comportement de l'aluminium dépend des propriétés du film d'oxyde qui le recouvre.

Les cas de mauvaise résistance de l'aluminium à la corrosion sont souvent liés à une modification du degré de porosité du film d'oxyde. De plus, l'aluminium a un mauvais comportement en présence de certains acides minéraux surtout l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et les acides organiques [5, 10].

I.3. Les domaines d'applications de l'aluminium

Porté par la croissance régulière et soutenue de la consommation mondiale depuis les années 50, l'aluminium occupe aujourd'hui la première place de la métallurgie des métaux non ferreux, en s'intégrant de manière toujours plus innovante dans les applications des secteurs d'activité aussi variés que le transport, l'emballage, le bâtiment...etc.

I.3.1. 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 absorbée 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.

I.3.2. 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.

I.3.3. 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%.

I.3.4. 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.

I.3.5. 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.

I.3.6. Dans le domaine de la construction

Ininflammable, non toxique au contact, non émetteur de poussière ni de vapeur, l'aluminium est 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.

I.3.7. Dans le domaine de l'électricité

Lignes aériennes, câbles électriques de distribution et le transport d'énergie électrique, Câbles d'énergie pour usage industriel. L'aluminium est en particulier adapté à cette utilisation. Les principales applications actuelles de l'aluminium sont résumées dans Figure (I.2) [11][12].

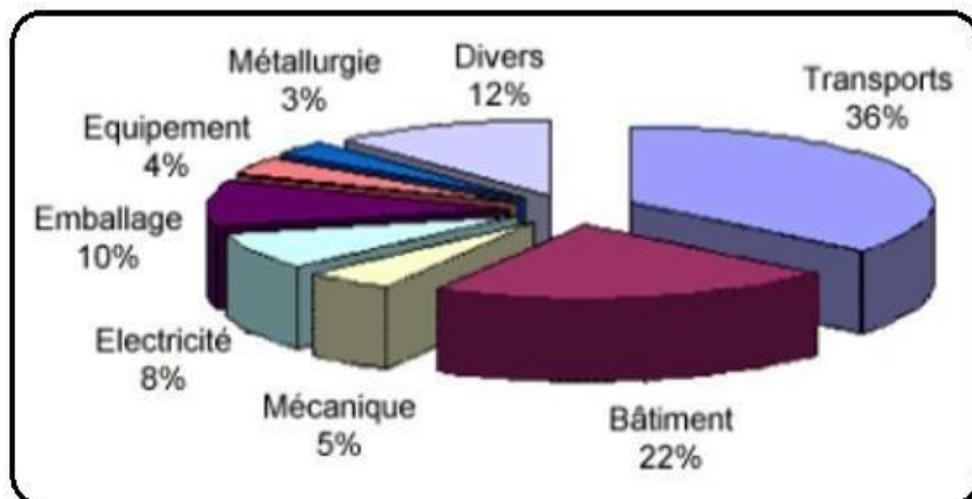


Figure I.2. Répartition de la consommation d'aluminium sur les différents secteurs [11][12].

I.4. Utilisation du l'aluminium dans les emballages

L'aluminium est le deuxième métal le plus courant sur terre après le silicium. Du point de vue technologique, sa légèreté constitue un atout pour tous les usages où le poids du composant est un handicap, comme dans les industries aéronautiques, spatiales ou automobiles. Bombes aérosols est un emballage en aluminium caractéristique mais on le trouve aussi dans certaines boîtes de conserves, canettes, tubes souples, capsules, couvercles, feuilles protectrices, ... Il est également vendu sous forme de feuilles en rouleau, de rapiers, de barquettes et autres contenants [13].

I.5. L'effet de l'aluminium sur la santé

L'aluminium peut entrer dans l'organisme humain par voies respiratoires, par la voie de la peau et les muqueuses, et par voie digestive avec les aliments qui en contiennent d'une manière naturelle. Nous ingérons aussi de l'aluminium avec les additifs alimentaires et les

médicaments qui contiennent ce métal, ainsi qu'avec les boissons et les aliments cuits ou conservés dans les ustensiles en aluminium comme le fromage emballé dans du papier aluminium. Des cosmétiques contenant aussi de l'aluminium apportent eux aussi à l'organisme leur charge aluminique et par injection des bébés par des vaccins contenant des doses en aluminium. Certaines maladies du système nerveux comme la maladie d'Alzheimer, seraient favorisées par l'omniprésence de l'aluminium dans notre environnement quotidien. D'autres symptômes sont également imputés à l'aluminium : maux de tête, troubles de la mémoire, fatigue, troubles digestifs. Au niveau osseux, l'aluminium empêcherait la bonne assimilation de certains éléments minéraux (calcium, phosphore, fluor).

I.6. Les atouts de l'Aluminium

I.6.1. Légèreté

La légèreté est l'un des atouts de l'aluminium auquel on pense spontanément, au point qu'on a très longtemps utilisé l'expression « alliages légers » pour désigner ce qu'on appelle maintenant alliages d'aluminium. L'aluminium est le plus léger des métaux usuels, sa masse volumique est de 2700 kg/m^3 , soit presque trois fois moindre que celle des aciers. Il constitue de ce fait 80% des poids des avions actuels. Il est très utilisé dans les transports terrestres rapides TGV et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile. Bien que, en tonnage, la production de l'aluminium ne présente qu'un peu plus de 2% de celle des aciers. Ce métal et ses alliages occupent la seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'expérience montre que l'allègement obtenu avec une structure en alliage d'aluminium peut atteindre 50% par rapport à une structure équivalente en acier ordinaire ou en acier inoxydable.

I.6.2. Conductivité thermique

L'aluminium offre une excellente conductivité thermique, elle est de l'ordre de 60% de celle du cuivre, le plus performant des matériaux usuels. La conductivité thermique des alliages d'aluminium dépend de leur composition et de leur état métallurgique. Cette caractéristique a été à l'origine du remplacement dès la fin du XIX^{ème} siècle du cuivre entamé dans la fabrication des ustensiles de cuisine domestiques et collectifs en alliage d'aluminium. Dès qu'il est question d'échange thermique, l'utilisation de l'aluminium est toujours envisagée [14].

I.6.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique de l'aluminium est de l'ordre des deux tiers de celle du cuivre qu'il a remplacé dans beaucoup d'applications électriques. L'aluminium est utilisé dans les câbles téléphoniques sous terrains et sous-marins [15].

I.6.4. Tenue à la corrosion

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

- d'une durée de vie des équipements accrue.
- d'un entretien facilité, même sans protection (ni peint, ni anodisé).
- d'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à l'enduction d'une peinture [15].

I.6.5. Aptitude aux traitements de surface

Les traitements de surface sur l'aluminium ont plusieurs objectifs, parmi lesquels la protection de certains alliages, quand leurs résistances mécaniques à la corrosion « naturelle » est jugée insuffisante,

- La pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûres ou le noircissement,
- La modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle,
- La décoration du métal par anodisation puis colmatage pigmentaire [16].

I.6.6. Diversité des alliages d'aluminium

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisateurs envisagés. Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi, le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal, 2000 pour le Cuivre, 3000 pour le Manganèse,

4000 pour le Silicium, 5000 pour le Mg, 6000 pour le Mg et le Si et 7000 pour le Zinc. D'une famille à une autre les propriétés sont très variables : les alliages de la famille 5000 sont soudables et résistants à la corrosion tandis que ceux de la famille 2000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées mais sans possibilité de soudage par les procédés classiques, et avec une sensibilité marquée à la corrosion atmosphérique. Les alliages de la série 3000 se caractérisent par une faible résistance mécanique mais qui peut être augmentée par écrouissage, ou addition de magnésium, en plus ils ont une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage, en plus d'une excellente résistance à la corrosion dans les conditions normales d'utilisation [16].

I.6.7. Recyclage

L'aluminium est l'un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusions de l'aluminium ne présente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai. 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.

I.6.8. Facilité de mise en œuvre

La mise en œuvre de l'aluminium et de ses alliages s'inscrit dans les pratiques habituelles de mise en forme, de pliage, de chaudronnage, emboutissage et emballage. Pour travailler avec les alliages d'aluminium, il n'est pas nécessaire dans la plupart des cas, de disposer d'équipements ou de machines et outils spécifiques [14].

I.7. La corrosion

La corrosion, du latin "corrodere" signifie ronger ou attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques) [17]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible ; elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate ou de tout autre sel plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi subir une détérioration de leurs propriétés [18]. En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un

Problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes ; généralisée, uniforme, localisée, par piqûre, etc...., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique ou corrosion bactérienne.

I.7. Facteurs de la corrosion

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

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

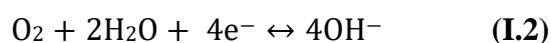
I.8. Corrosion de l'aluminium

La corrosion est la dégradation chimique d'un matériau dans un environnement agressif via un phénomène d'oxydoréduction. L'oxydation anodique du métal (Al) est donnée par l'équation I.1 et la réduction cathodique d'une espèce présente en solution (O) est donnée par les équations I.2 et I.3 selon le pH du milieu.

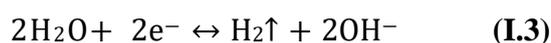
Oxydation anodique de l'aluminium (Al) :



Réduction cathodique de l'oxygène :



Réduction cathodique des protons :



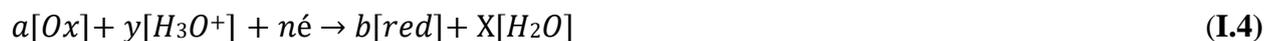
Les produits d'oxydoréduction peuvent ensuite former des produits de corrosion plus ou moins protecteurs selon les conditions environnementales. L'hydroxyde d'aluminium de formule $\text{Al}(\text{OH})_3$ est ainsi le principal produit de la corrosion de l'aluminium. Il adhère à la surface sous la forme d'un gel blanc [19].

I.9. Rôle de film d'oxyde

La très bonne tenue à la corrosion de l'aluminium est due à la présence permanente sur le métal d'un film d'oxyde naturel constitué d'alumine de formule Al_2O_3 , qui rend ce métal « passif » à l'environnement. Ce film d'oxyde constitue une barrière entre le métal et le milieu ambiant malgré qu'il ait une très faible épaisseur qu'est comprise entre 5 et 10 nanomètres. Il se forme instantanément dès que le métal entre en contact avec un milieu oxydant : l'oxygène de l'air ou l'eau. La vitesse de formation de ce film est de l'ordre du millième de seconde et se produit même sous des pressions très faibles d'oxygène, de l'ordre du millibar. Sa stabilité physicochimique a donc une très grande importance pour la résistance à la corrosion de l'aluminium. Elle dépend des caractéristiques du milieu dont le pH et aussi de la composition de l'alliage d'aluminium [20].

I.10. Influence du PH sur la corrosion de l'Aluminium

La tenue à la corrosion de l'aluminium et ses alliages est assurée par le film passif d'alumine. La destruction de cette couche dépend de la composition du milieu dans lequel l'aluminium est présent. La présence de chlorure favorise la rupture des couches d'oxyde. Cependant, la valeur du pH favorise et influe sur la cinétique de la corrosion de l'aluminium une fois la couche d'oxyde est fragilisée, ceci est dû à la valeur du potentiel qui prend le métal en présence d'acide :



$E = E^\circ + (0,059/n) \text{Log} [\text{OX}]^a / [\text{Red}]^b - (0,059/n) \cdot y \cdot \text{pH}$ Ou $(0,059/n) \cdot y \cdot \text{pH}$ représente le potentiel apparent.

La valeur du potentiel du métal au cours du temps de corrosion contrôle la cinétique de corrosion.

I.10.1. Définition du pH (potentiel hydrogène)

Le pH c'est le coefficient caractérisant l'état acide ou basique d'une solution aqueuse :

- Une solution est neutre si son pH est égal à 7
- Une solution est acide si son pH est inférieur à 7
- Une solution est basique si son pH est supérieur à 7

Le pH d'une solution est le Logarithme décimal de sa concentration en ions H^+ :

$$pH = -\log [H^+] \quad (I.5)$$

I.10.2. Influence du pH de la solution sur la vitesse de dissolution du film d'oxyde d'Aluminium

La vitesse de dissolution du film d'oxyde d'Aluminium (alumine) dépend du pH du milieu corrosif. Elle est très forte en milieu acide et en milieu alcalin, ce qui correspond bien au caractère amphotère de l'oxyde d'aluminium mais elle est faible, et à son minimum dans les milieux proches de la neutralité de pH de 5 à 9. Les eaux naturelles : de rivières, de sources, de pluie ou de distribution ont un pH généralement voisin de 7. L'eau de mer a un pH voisin de 8.

Le pH n'est pas le seul paramètre à prendre en considération pour prévoir la stabilité du film d'oxyde naturel en milieu aqueux : aux pH acides ou aux pH alcalins, la vitesse de dissolution de l'aluminium dépend également de la nature de l'acide ou de la base dissous dans l'eau [21].

I.10.3. Diagramme de POURBAIX

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. POURBAIX a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels il y a :

Corrosion : Le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.

Passivité : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.

Immunité : le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir de données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former.

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Etant donné leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique de l'aluminium [22]. Dans diagramme E-pH de l'aluminium, on peut distinguer trois domaines : voir (figure I.3).

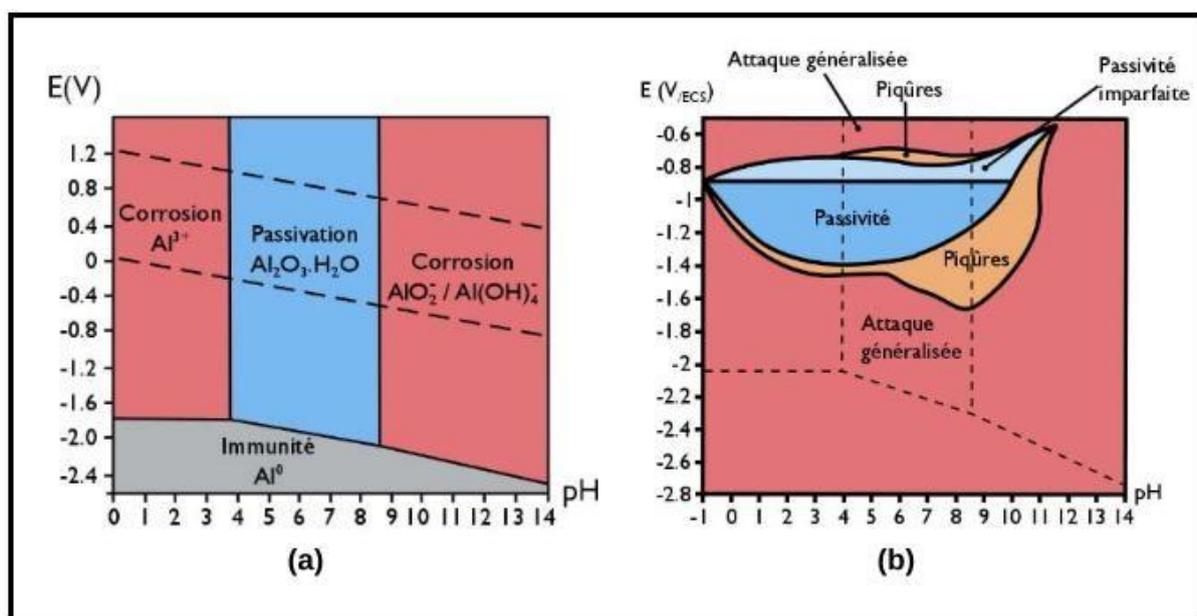


Figure I.3. Diagrammes potentiel-pH à 25°C de l'aluminium ; (a) diagramme de Pourbaix dans de l'eau pure, (b) diagramme expérimental dans de l'eau de mer [22].

Domaine de corrosion : Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Al^{3+} , $Al(OH)_4^-$).

Domaine de passivité : Eventuellement les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Al_2O_3) ou d'alumine hydraté qui peuvent être protecteurs.

Domaine d'immunité : La forme stable est l'aluminium plus précisément La concentration molaire volumique des ions en équilibre y est inférieure à une valeur déterminée.

I.11. Rôle du Cl⁻ dans la corrosion de l'Aluminium

Les électrolytes sont les liquides qui conduisent le courant électrique. Ils possèdent des porteurs de charges libres : les ions. On distingue les ions positifs (ou cations) et les ions négatifs (ou anions). Tout liquide étant électriquement neutre, le nombre des charges positives portées par l'ensemble des cations est égal au nombre des charges négatives portées par l'ensemble des anions. En l'absence du courant électrique, les ions sont animés d'un mouvement d'agitation désordonnée. Lors du passage du courant électrique, ils sont animés d'un double mouvement d'ensemble : les ions positifs se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les ions négatifs se déplacent en sens contraire [23].

La conductibilité d'une solution ionique dépend :

- de la concentration des ions de la solution ;
- de la mobilité des ions.

Comme tous les métaux passifs, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres dans les milieux aqueux proches de la neutralité. La corrosion par piqûres dépend alors plus de la quantité d'anions dans l'eau tels que les chlorures que des variations de pH.

I.11.1. Les chlorures

Le pH n'est pas le seul critère à prendre en compte pour prévoir la tenue à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages dans un milieu aqueux. La nature de l'acide de la base ou des sels dissous a un rôle prépondérant.

Il est reconnu depuis 1930 que de tous les anions, ce sont les chlorures qui ont le plus grand pouvoir de pénétration du film d'oxyde naturel parce qu'ils sont petits et très mobiles. Leur dimension est proche de celle de l'oxygène.

Les chlorures sont très abondants dans la nature. Ils constituent les éléments fragilisant de la couche d'oxyde formée sur les métaux passivés.

Les chlorures se substituent aux atomes d'oxygène dans le réseau de l'alumine. Il en résulte une diminution de la résistance du film qui facilite le départ des atomes d'Aluminium. L'agressivité d'un milieu vis-à-vis des métaux en général et de l'Aluminium en particulier dépend pour beaucoup de sa teneur en chlorures.

I.11.2. Le chlorure de sodium

Parmi tous les chlorures, le chlorure de sodium NaCl (figure I.4), le "sel" est le plus important en tonnage produit. Il est extrait par évaporation de l'eau de mer ou par extraction

dans les mines de sel. Ses applications sont très nombreuses dans l'industrie agroalimentaire et l'industrie chimique [24].

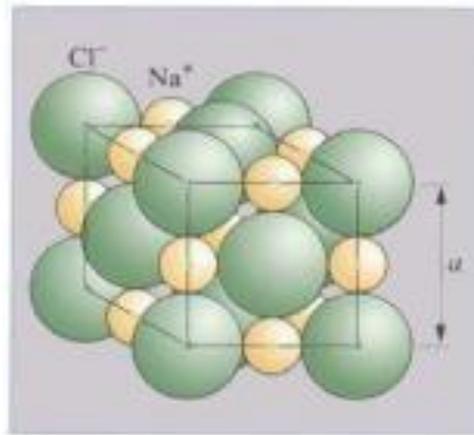


Figure I.4. Structure cristalline de NaCl.

Propriétés physico-chimiques [24] :

- Cristaux blancs, inodores, de saveur salée
- Structure cristalline : CFC
- Non explosif
- Non inflammable
- Température de fusion : 801° C
- Température d'ébullition : 1413° C
- Densité (H₂O=1) à 25° C : 2,17
- Densité de vapeur : 0,1 kPa (1mm Hg°)
- Solubilité dans l'Eau : 360 g/L-1 à 20 ° C
- pH (50g/L⁻¹ d'eau à 20 ° C) ≈ 6.

I.11.3. Application de l'Aluminium en présence de chlorures de sodium NaCl

En pratique, les applications des alliages d'Aluminium sont très nombreuses : On les utilise dans l'industrie alimentaire : casseroles pour la cuisson des aliments dans de l'eau salée, titrant environ 10 g/l de NaCl, bacs dans les salaisons et les conserveries. L'Aluminium ne provoque aucune altération du goût ou de couleur des solutions salées.

I.11.4. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [25].

I.12. Corrosion par piqûres

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer) la Figure (I.5). Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl sont adsorbés sur le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire $AlCl_4^-$. Une partie des piqûres initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ modifie le pH vers un pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace des ions Cl vers le fond de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium $AlCl_4^-$ provoque une acidification du fond de piqûre à $pH < 3$ 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 $Al(OH)_3$. Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions H^+ poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La corrosion par piqûres peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres.

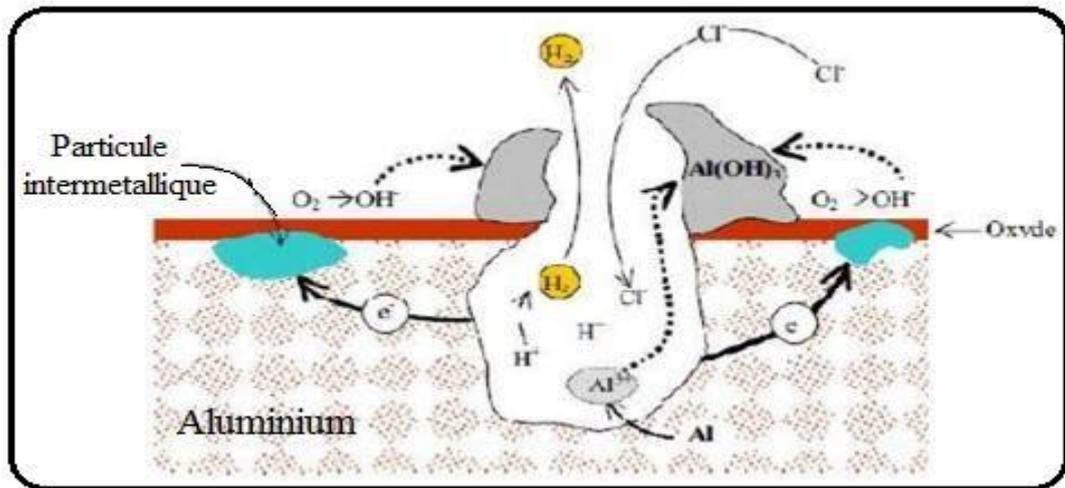


Figure I.5. Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'aluminium [26].

I.13. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium ne présente pas en générale de réels problèmes en atmosphère, en eau douce ou en eau de mer et pour la plupart des sols. Une « bonne résistance à la corrosion » sous-entend que l'aluminium peut être utilisé de façon durable sans protection de surface. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation.

Il existe divers moyens de préventions focalisées sur le matériau ou dans le milieu comme nous pouvons le voir dans la Figure I.6 [27].

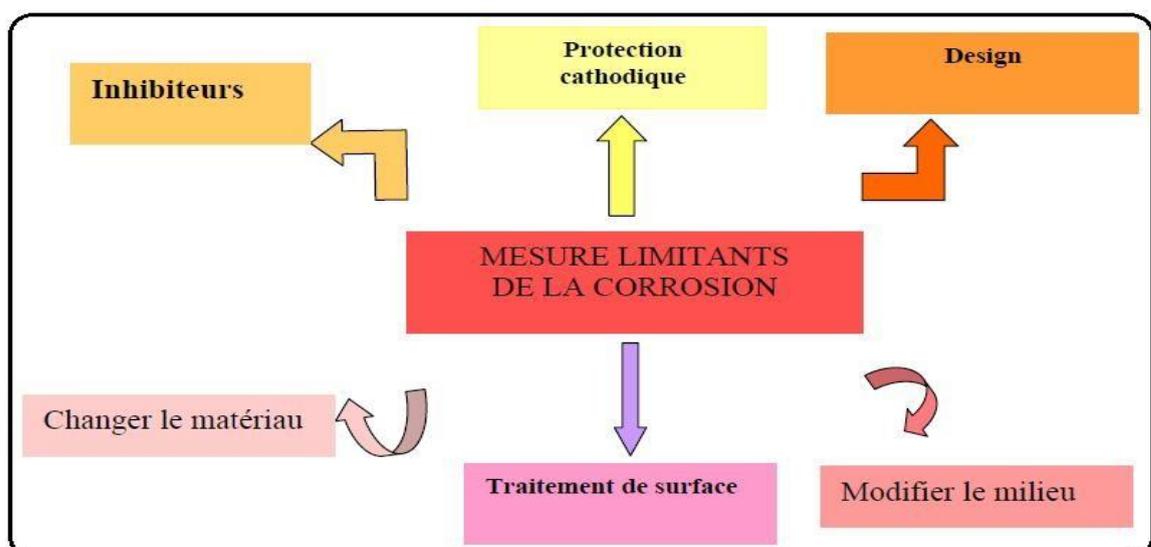


Figure I.6. Moyens de prévention de la corrosion [27].

I.14. Protection par les inhibiteurs de corrosion

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications...etc), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage et la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses [28].

I.14.1. Rôle d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [29].

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de la non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux [30].

I.14.2. Propriétés de l'inhibiteur

Un inhibiteur peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance Primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage ou filetage [30].

I.14.3. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons (figure I.7) [31].

- Par domaine d'application,

- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.
 - Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
 - Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
 - Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) [31].

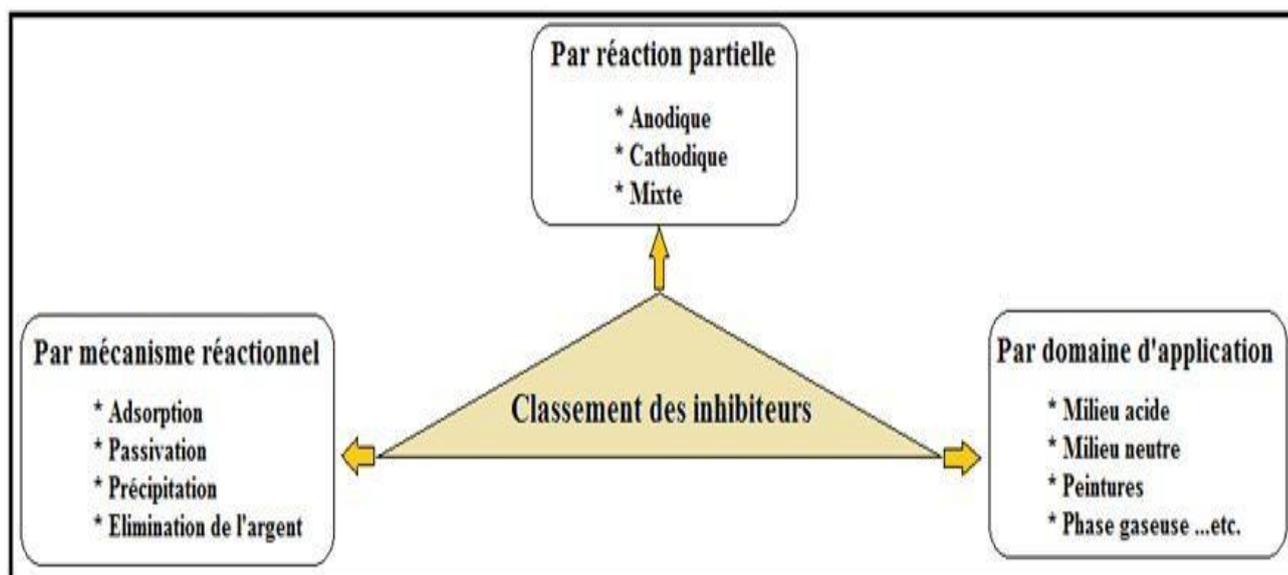


Figure I.7. Classement des inhibiteurs de corrosion [30].

I.14.4. Nature de l'inhibiteur

I.14.4.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs organiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...etc), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphanates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [32].

I.14.4.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates... [33, 34]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, il a été mis au point en collaboration avec la société nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [33].

I.15. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

I.15.1. Gravimétrie

C'est l'une des méthodes les plus ancienne et directe pour évaluer la vitesse d'un processus de corrosion. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm ($m_i - m_f$) subie par un échantillon de surface S pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence d'un inhibiteur.

I.15.2. Méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes informations quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

I.15.2.1. Méthode stationnaire**a) Suivi de l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps**

La mesure de ce potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation...etc., et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire.

b) Méthode de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe de polarisation éloignées du potentiel de corrosion [35].

c) Méthode de la résistance de polarisation (R_p)

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal dans la région où cette courbe est linéaire.

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion ce qui évite toute modification de l'état de surface au cours de la détermination de la résistance de polarisation en réduisant ainsi les phénomènes de transport et en négligeant les chutes ohmiques.

Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

I.15.2.2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps.

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piquuration...etc.). L'étude des mécanismes réactionnels à l'interface

Électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global qui se produisant à l'interface métal/ solution [36].

I.15.3. Examen de la surface par la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique, son avantage considérable par rapport à la microscopie optique réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limité. Autrement dit, le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible.

Le principe de MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charge dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or [37].

Le problème de la corrosion nous conduit à la classification des types et de trouver la raison de l'existence de toutes sortes. Il est pour cela doit être la protection et la prévention des normes spécifiques et sont connus pour éviter la corrosion.

Chapitre II :
Méthodes utilisées et mode
opérateur

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

II. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet des additifs chimique à savoir : acétate de sodium (A), benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C) sur la corrosion de l'aluminium dans un milieu de chlorure (3.5% NaCl).

Le choix des additifs comme substances inhibitrices repose sur leur solubilité en milieu aqueux, leur disponibilité et surtout leur non-toxicité. De plus, ce sont des produits biodégradables contrairement aux inhibiteurs classiques qui, outre leur degré de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

Nous utilisons ici, les techniques gravimétriques et potentiostatique (Méthode de Tafel) afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour évaluer l'efficacité d'inhibition.

Avant de procéder à la réalisation expérimentale pour l'étude de la corrosion et son inhibition ; la préparation des échantillons (aluminium), des solutions électrolytiques NaCl (3,5%), ainsi que des solutions inhibitrices s'avèrent indispensables.

II.1. Produits et solvant utilisés

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

II.2. Matériaux utilisés

II.2.1. Aluminium étudié

L'aluminium et ses alliages sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie, leurs applications s'étendent du bâtiment aux boites de conserves alimentaires.

Dans ce travail, nous avons utilisés des plaques d'aluminium utilisés comme matériaux de revêtement mural.

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

II.2.2. Préparation des échantillons

Pour l'étude métallographique, l'observation en microscope optique nécessite une bonne préparation de la surface. L'ensemble des échantillons ont subi un polissage mécanique

II.2.2.1. Prélèvement des échantillons

La découpe des échantillons se fait à l'aide d'une scie table : on obtient généralement des échantillons dont les dimensions pour les observations au microscope optique.

Une fois le métal est découpé en petites plaquettes de dimensions ($2 \times 1 \times 0,1$) cm, comme montre la figure II.1 dessous.

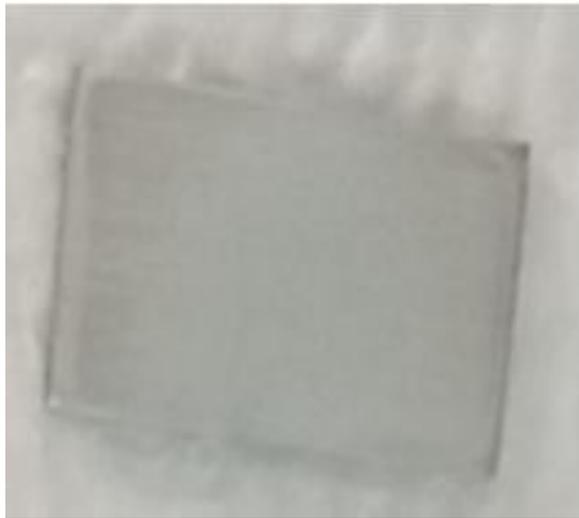


Figure II.1. Image d'un échantillon en plaquette d'aluminium.

II.2.2.2. Polissage des échantillons

La préparation de la surface de l'électrode est réalisée à l'aide d'une polisseuse de marque : METASERV 2000 (Figure II.2). La procédure de préparation comporte, une étape d'abrasion mécanique sous l'eau courante, à l'aide d'une série de papier abrasif de carbure de silicium, de granulométrie décroissante de 800, 1000, 1200 et 1500, jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. A la fin, l'électrode est rincée à l'eau distillée, puis à l'acétone pour éliminer les substances sur la surface et séchées.

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire



Figure II.2. Machine polisseuse.

Afin d'éviter une éventuelle oxydation de la surface en contact de l'air, il est souhaitable de procéder à l'immersion de celle-ci dans l'électrolyte juste après rinçage et séchage. Les échantillons préparés sont présentés dans la figure II.3 :



Figure II.3. Echantillons préparés avant immersion

II.3. Préparation de l'électrolyte

La solution électrolytique est soit une solution de NaCl ou NaCl + additif, préparée en dissolvant une quantité du sel et de l'inhibiteur dans 50 ml d'eau distillée et le pH de celle-ci est ajusté par l'ajout de la soude ou de l'acide chlorhydrique selon le cas.

Les mesures du pH de la solution sont contrôlées par un pH-mètre (figure II.4). La solution électrolytique est maintenue sous agitation durant l'ajustement du pH à l'aide d'une plaque d'agitation pour assurer l'homogénéité de la solution.



Figure II.4. pH-mètre utilisée

II.4. Perte en poids

Une balance électronique à grande précision a été utilisée pour mesurer la perte en poids (figure II.5) sous l'action de l'acidité de notre solution d'attaque et aussi en fonction du temps d'immersion pour un pH constant.



Figure II.5. Balance de mesure de perte en poids.

II.5. Conditions opératoires

Les paramètres opératoires utilisés pour les mesures, par la technique gravimétrique et potentiostatique (Méthode de Tafel) dans le milieu NaCl (3,5%), en absence et en présence des produits inhibiteurs sont résumés dans le tableau II.1.

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

Tableau II.1. Conditions et paramètres opératoires.

Méthodes	Paramètres	Moyen – valeurs
Gravimétrie	Température	Ambiante
	Surface exposée	4,6 cm ²
	Aération	Naturelle
	Temps d'immersion	12 jours
Electrochimique	Température	Ambiante
	Surface exposée	2,3 cm ²
	Temps de stabilisation du Potentielle de corrosion (OCP)	30 min
	La gamme de potentiel appliqué	-2 V/ECS à -0,5 V/ECS
	Aération	Naturelle
	Vitesse de balayage	5 mV/s

II.6. Protocole expérimental a gravimétrie

Après polissage, on pèse l'échantillon métallique, ensuite, on l'introduit dans un bûcher contenant différentes concentrations en produit inhibiteur dans une solution NaCl (3,5%). La durée d'immersion est 12 jours.

Une fois la durée est achevée, l'échantillon est retiré de la solution, nettoyé avec de l'eau afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface. Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'étuve, l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure II.6. Image photographique des échantillons dans le bain marie.

II.7. Technique d'analyse de la surface

II.7.1. Microscopie optique

La connaissance de la structure métallurgique de l'aluminium à étudier est un point essentiel pour la compréhension des divers phénomènes intervenant dans le processus de corrosion. La technique disposée pour cette partie est : le microscope optique (MO).

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, pour caractériser l'état de la dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.

Pour cela, un microscope optique de type CARL ZEISS avec des grossissements x10, x50, x100 son utilisé (Figure. II.7).



Figure II.7. Appareil de microscope optique.

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

II.7.2. Par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La morphologie de la surface de l'aluminium étudié a été observée à l'aide d'un Leon 440 SEM au département de chimie, université de Sétif.

II.7.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux. On a utilisé DRX pour identifier la nature du métal étudié.

II.8. Dispositif expérimentale

Les techniques électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un Voltalab 4 piloté par un logiciel d'analyse « voltmaster 4 » (figure II.8). Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence (ER) ECS saturé en KCl placée le plus près possible de l'échantillon pour minimiser la chute ohmique. L'électrode de travail (ET) est une plaque d'aluminium de surface 2,3 cm². La contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire est une plaque de platine.

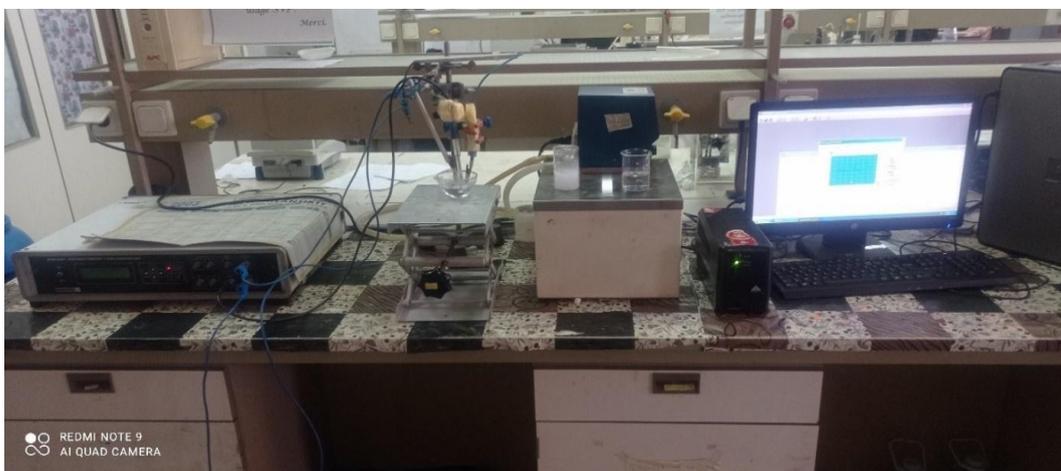


Figure II.8. Imag du potentiostat/Galvanostat voltalab 40.

III.9. Isothermes d'adsorptions

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est généralement utilisée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. L'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

(θ), ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal (θ) est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \quad (\text{II.1})$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \text{Exp}(-2\alpha\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Frumkin}) \quad (\text{II.2})$$

$$\text{exp}(-2\alpha\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Temkin}) \quad (\text{II.3})$$

Où α : une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

II.10. Méthode des calculs

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est définie comme une perte de masse par unité de surface et de temps, exprimée en ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$) par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{II.4})$$

$$\Delta m = m_f - m_i \quad (\text{II.5})$$

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en mg.

m_f : masse de l'échantillon après l'essai en

mg. S : surface totale de l'échantillon en cm^2 .

t : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en j.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI (\%) = [(V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{inh,corr}}^0 / V_{\text{corr}}^0) * 100] \quad (\text{II.6})$$

Chapitre II : Méthodes utilisées et mode opératoire

V_{corr}° : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

Le taux d'inhibition (taux de recouvrement de la surface de l'aluminium par les additifs) par les courbes de polarisation :

$$\theta = [i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}] / [i_{\text{corr}}^{\circ}] \quad (\text{II.7})$$

L'efficacité inhibitrice :

$$\text{EI (\%)} = \theta \times 100 \quad (\text{II.8})$$

$i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: la densité de courant de corrosion avec inhibiteur

i_{corr}° : la densité de courant de corrosion sans inhibiteur

Résistance de polarisation R_p ($K\Omega \text{ cm}^2$) : l'équation du STERN et GEARY

$$R_p = \frac{\beta_a - \beta_c}{2.3 * i_{\text{corr}} * (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{II.9})$$

β_a : Pente anodique de tafel (**mv/dec**)

β_c : Pente cathodique de tafel (**mv/dec**)

Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III. Introduction

Après avoir vu le phénomène de la corrosion dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques d'investigation utilisées pour cette étude dans le chapitre II, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Avant d'entamer l'exposé des résultats de l'étude du comportement électrochimique en milieu NaCl 3,5% à pH 2, 4, 6, 7, 8, 10 et 12 et à température ambiante, nous avons jugé utile de commencer ce chapitre par la caractérisation du matériau étudié.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'effet du pH sur la corrosion de l'aluminium dans 3,5% NaCl. Ensuite la deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet des additifs chimique à savoir : acétate de sodium (A), benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C) sur la corrosion de l'aluminium dans un milieu de chlorure (3.5% NaCl).

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium, immergé dans une solution NaCl 3,5% en présence et en absence d'inhibiteurs, ont été obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids, l'évolution du potentiel à l'abandon (E_{OCP}) et la polarisation linéaire. Ces résultats sont présentés sous forme des tableaux et des graphes.

III.1. Technique d'analyse des surfaces :

La connaissance de la microstructure de l'aluminium étudié est très utile pour la compréhension et l'interprétation des résultats électrochimiques obtenus. Afin de mener cette étude, trois techniques sont mises à contribution : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la DRX.

III.1.1. Microscope optique

La figure III.1 montre la microstructure de la plaque d'aluminium étudié après la procédure de préparation des plaques (prélèvement et polissage des échantillons) et le rinçage à l'eau distillée, puis à l'acétone, avant test de corrosion. C'est une structure homogène qui ne présente aucun défaut.



Figure III.1. Image de l'aluminium par microscope optique.

On a obtenu l'image suivante par MEB (figure III.2) qui montre une structure laminaire et homogène.

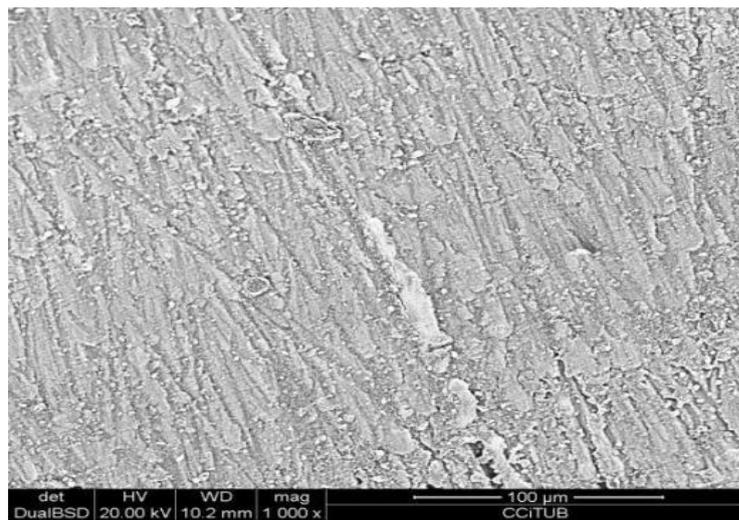


Figure III.2. Image de l'aluminium obtenu par MEB

III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.3 montre le spectre de diffraction des rayons X dans le plan 2Théta, d'un échantillon témoin, poli à l'état miroir. Sur ce diagramme, on peut voir clairement les pics caractéristiques de la phase Al situés (38.473, 44.740, 64.740 et 78.230 degrés). Une observation similaire a été rapportée par Haddouche et Ifires [1, 2]. Le diffractogramme confirme qu'il s'agit de l'aluminium de la composition majoritaire.

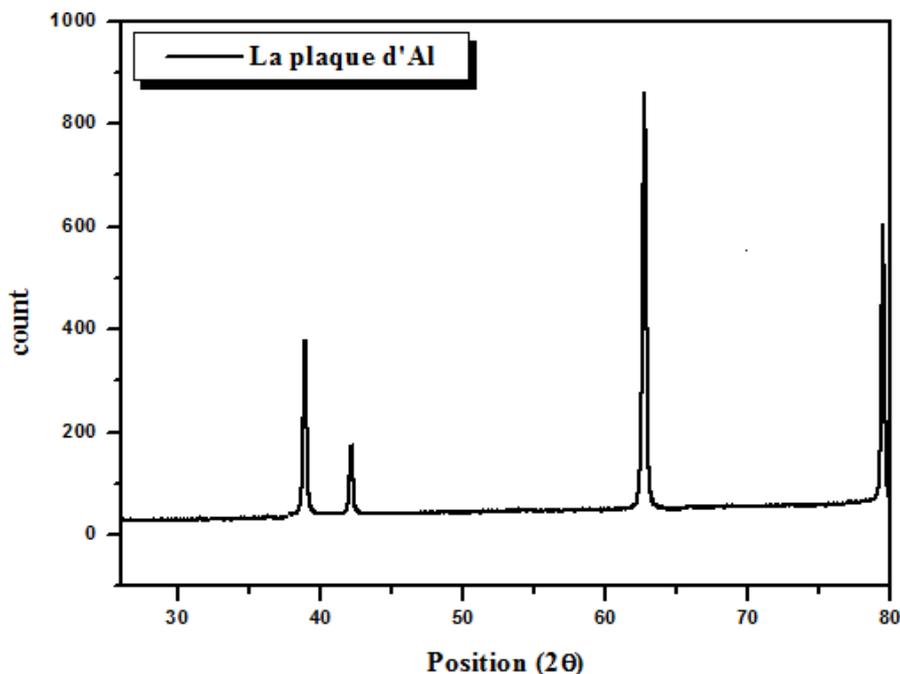


Figure III.3. Spectre de diffraction de rayons X (DRX) de l'aluminium poli à l'état miroir.

III.2. L'effet du pH sur le comportement à la corrosion de l'aluminium

Le but de cette partie est de voir le comportement à la corrosion de l'aluminium, on immerge les échantillons dans les solutions d'un NaCl 3,5% pour différents pH 2, 4, 6, 7, 8, 10 et 12, à température ambiante et en absence des inhibiteurs. Cette étude est effectuée par la méthode de perte de poids, l'observation au microscope optique et des mesures électrochimiques.

III.2.1. Résultats des tests de perte de masse

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de vitesse de corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% à différentes valeurs de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12), à 25°C et après 12 jours d'immersion. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du pH est représentée par la figure III.4.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1. Valeurs de vitesse de corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% à différentes valeurs de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12), à 25°C et après 12 jours d'immersion.

N° d'essai	pH	Surface (cm ²)	m _i (mg)	m _f (mg)	Δm (mg)	V _{corr} (mg/cm ² .j)	V _{corr} (moy) (mg/cm ² .j)
1	2	4,6	516,4	514,8	1,6	0,029	0,027
2			516,2	514,8	1,4	0,025	
3			516,5	515,0	1,5	0,027	
1	4	4,6	562,0	559,5	0,5	0,009	0,011
2			562,2	562,1	0,6	0,011	
3			562,4	561,7	0,7	0,013	
1	6	4,6	543,6	543,3	0,3	0,005	0,006
2			543,6	543,2	0,4	0,007	
3			543,3	543	0,3	0,005	
1	7	4,6	523,2	523,0	0,2	0,004	0,003
2			522,7	522,6	0,1	0,002	
3			523,1	523,0	0,1	0,002	
1	8	4,6	526,2	526,2	0	0	0
2			525,4	525,3	0,1	0,002	
3			526,2	526,2	0	0	
1	10	4,6	670,2	669,1	1,1	0,020	0,017
2			670,1	669,2	0,9	0,016	
3			670,3	669,5	0,8	0,014	
1	12	4,6	500,3	498,3	2	0,036	0,037
2			516,2	513,9	2,3	0,042	
3			511,1	509,2	1,9	0,034	

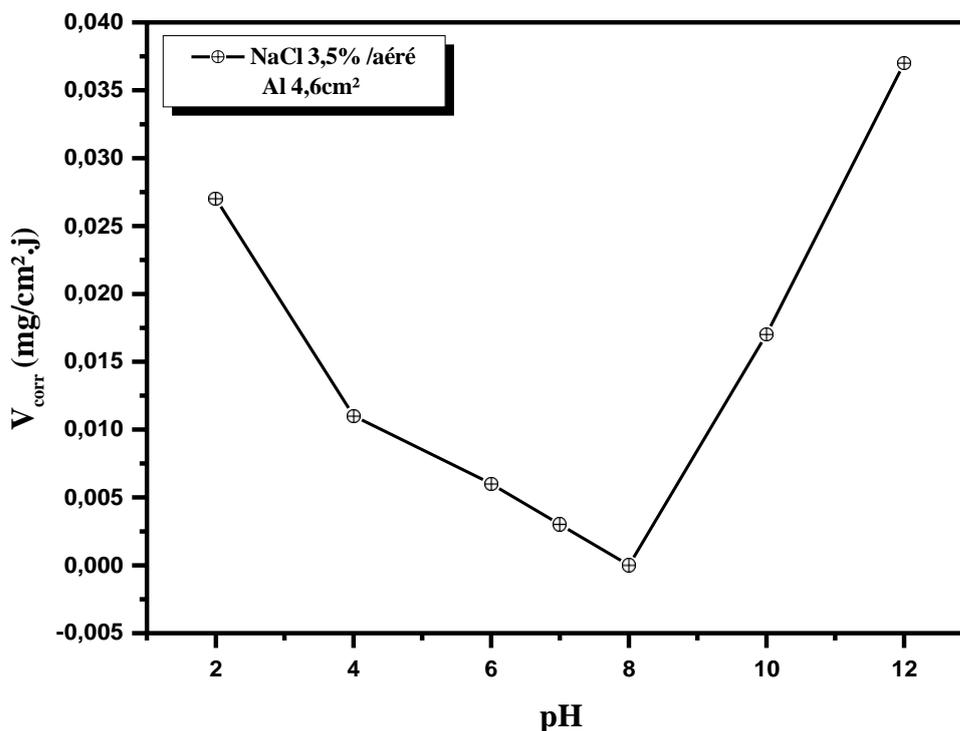


Figure III.4. Evolution de la vitesse de corrosion de l'aluminium en fonction du pH dans NaCl 3,5%, à 25°C.

On constate que les taux de corrosion de l'aluminium dans les milieux à pH (6, 7 et 8) est négligeable. Par contre les vitesses de corrosion calculées dans les milieux à pH (2, 4, 10 et 12) sont relativement importantes comparativement à la vitesse de corrosion de l'aluminium dans les milieux à pH (6, 7 et 8).

Le taux de corrosion le plus élevé est obtenue à pH (2 et 12). Ceci est en bon accord avec les travaux de MAZRAG Lamri et SORRIANO Claire [3, 4]. Cela explique qu'en milieu très acide et très basique la couche superficielle d'oxyde est plus soluble qu'en milieu neutre [3].

En résulte de ces tests que la vitesse de dissolution du film d'oxyde d'aluminium (alumine) dépend du pH du milieu corrosif. Elle est très forte en milieu acide et en milieu alcalin, ce qui correspond bien au caractère amphotère de l'oxyde d'aluminium mais elle est faible, et à son minimum dans les milieux proches de la neutralité de pH de 5 à 9.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.2.1.1. Observation au microscope optique

La figure III.5 présente les observations au microscope optique de matériau après test dans la solution NaCl 3,5% à différentes valeurs de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12), à 25°C et après 12 jours d'immersion.

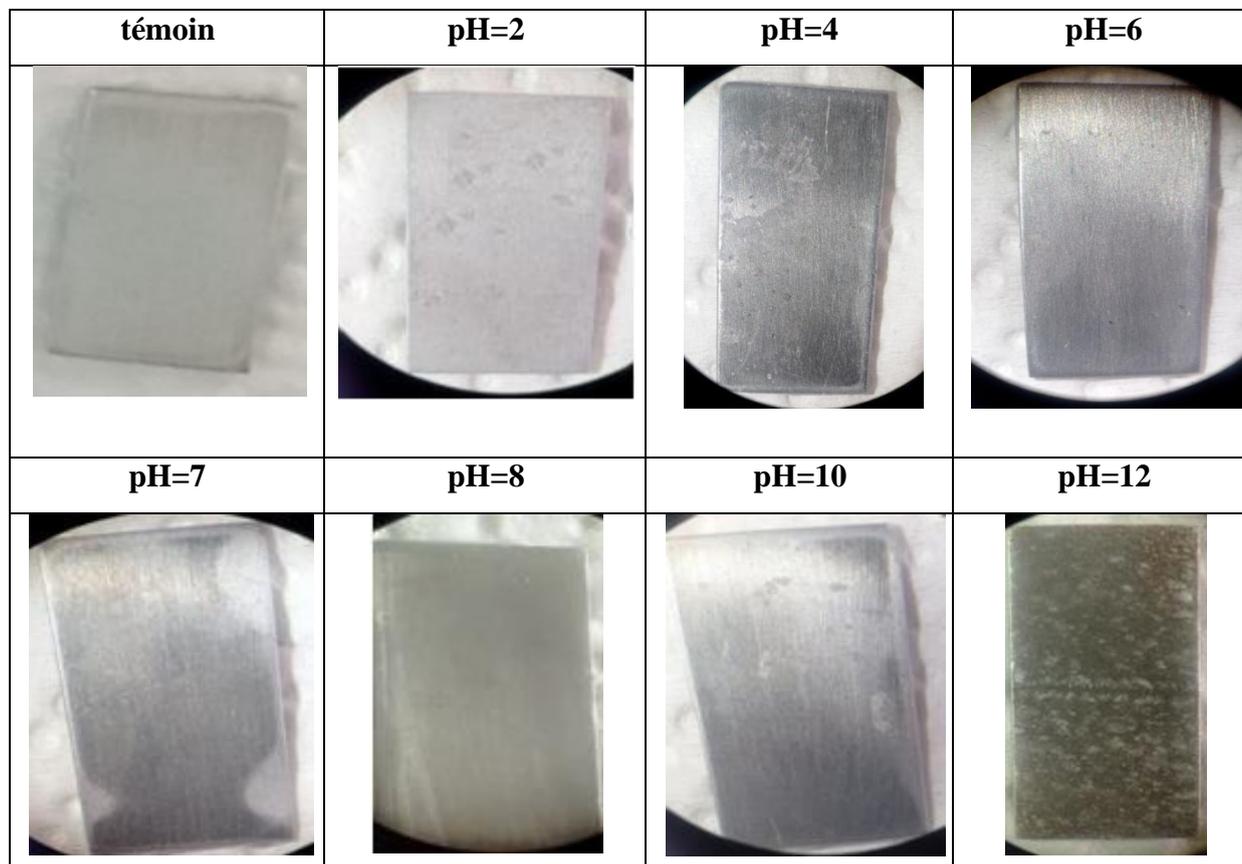


Figure III.5. Microstructure de la surface de l'aluminium par microscope optique après test dans la solution NaCl (3,5%) à différentes valeurs de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12), à 25°C et après 12 jours d'immersion.

Dans tous les échantillons on a remarqué l'apparition des particules qui peut être des ions complexes soluble qui augmente la dissolution de l'aluminium. Ceci, nous a permis d'observer, l'existence des particules fines sur la surface de l'échantillon sur la microstructure constituant pH (4, 6, 7, 8 et 10), par contre pour les deux autres pH (2 et 12) un nombre plus important des particules. D'après diagramme de Pourbaix [5], pour des valeurs de $4 < pH < 9$ il y a formation de l'hydroxyde d'aluminium et pour des $pH < 4$, la dissolution de l'oxyde s'accroît. La dissolution de l'aluminium dans la solution alcaline à pH 12 est due à la forte concentration en ions OH⁻. L'aluminium exhibe une bonne résistance à pH neutre. Les formes

Chapitre III : Résultats et discussions

de corrosion de l'aluminium sont indépendantes du pH, l'amincissement de la couche d'oxyde par les ions OH^- facilite la pénétration des ions Cl^- [6].

Dans la suite de ce travail on a étudié la corrosion de l'aluminium dans les trois pH (2, 8 et 12) qui représente les trois régions de la dissolution de l'aluminium dans NaCl à 3,5%.

III.2.2. Mesures électrochimiques

L'évaluation de mécanisme de corrosion de l'aluminium, déterminée par la méthode gravimétrique, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète pour l'étude du phénomène de corrosion.

III.2.2.1. Evolution du potentiel de corrosion (E_{corr})

La dépendance au temps OCP est généralement déduite comme un indicateur global du comportement à la corrosion d'un matériau métallique [8] [7]. L'OCP de l'aluminium a été observé pendant 30 min à partir de l'immersion de l'électrode dans des solutions de chlorure à différents pH et à température ambiante. La figure III.6 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de l'aluminium dans une solution de NaCl 3.5% pour différents pH (2, 8 et 12).

Dans une solution de NaCl à 3,5% à pH 2 et pH 12, on peut voir, pendant les 5 premières minutes d'immersion de l'aluminium, comment le potentiel en circuit ouvert se déplace vers des valeurs plus négatives, puis maintient une valeur constante (potentiel stable) environ -849 mV/ECS. Ce comportement a été attribué à la destruction et à la dissolution de la couche Al_2O_3 pré-immersion formée par l'air, adjacente à la surface métallique, et à la modification poreuse externe [9].

Pour la valeur de pH 8 comme le montre la figure III.6, l'OCP de l'aluminium dans les solutions, est passé de potentiels négatifs à des potentiels plus positifs (dans des directions nobles), en particulier, à la valeur de pH 8

Chapitre III : Résultats et discussions

ce qui est souvent associé à une formation de film passif protecteur à la surface de l'aluminium [10, 11].

Le temps de corrosion dépendaient du pH de la solution, comme il résume la figure III.6. Par conséquent, nous avons noté que 30 minutes de temps d'immersion étaient suffisantes pour établir le potentiel stable de l'aluminium dans tous les milieux testés.

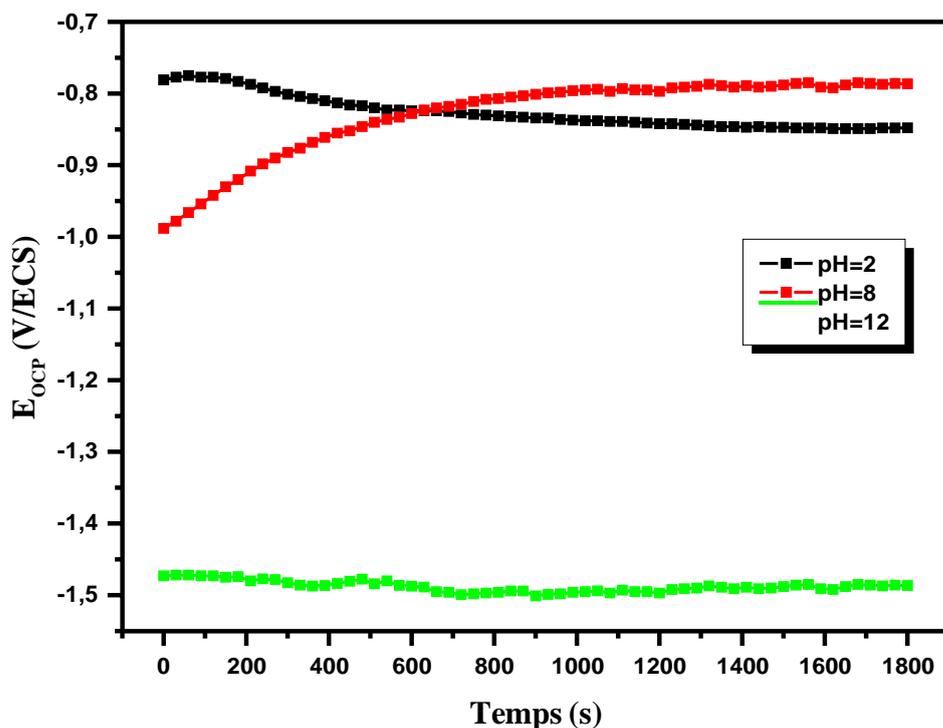


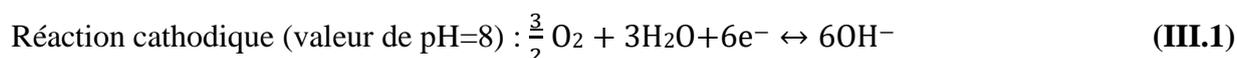
Figure III.6. Effet du pH sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, d'une électrode de l'aluminium dans NaCl 3,5%, à température ambiante.

III.2.2.2. Courbes de polarisation

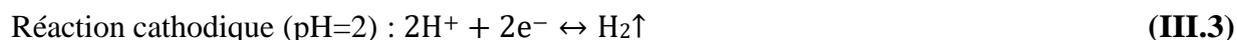
Les valeurs du potentiel à circuit ouvert ne sont pas suffisantes pour conclure dans quel électrolyte l'électrode présente la meilleure résistance à la corrosion, nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans les mêmes solutions corrosives pour déterminer les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel. Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'OCP pendant 30 min, dans un domaine de potentiel -2 V/ECS à -0,5 V/ECS. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 5 mV/s. La

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.7 représente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium dans une solution de NaCl à 3,5%, à différentes valeurs de pH. Les courbes de polarisation des électrodes de l'aluminium montrent des comportements similaires à des valeurs de pH de 2, 8 et 12 des solutions à blanc de NaCl à 3,5%. Selon le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'aluminium, lorsque le pH est compris entre 4 et 9 (valeur de pH = 8, dans notre cas), l'aluminium est oxydé pour former un film d'oxyde stable sur l'électrode (Al_2O_3). Les réactions dans ces conditions ont été caractérisées par des équations (III.1) et (III.2) [12, 13]. Il est bien connu que le principal type de corrosion de l'aluminium, en présence d'ions Cl^- , est la défaillance localisée du film passif, conduisant à l'amorçage, puis à la croissance, des fosses de corrosion [14]. Dans le pH d'une solution presque neutre (pH=8), les produits de corrosion formés sur l'aluminium sont généralement constitués d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 et AlCl_3 [15].



D'autre part, en dessous et au-dessus de pH=8 (dans notre cas, valeurs de pH 2 et 12), la solubilité du film d'oxyde (Al_2O_3) augmente et l'aluminium présente principalement une attaque uniforme [16, 17]. Les équations (III.3) et (III.4) représentent la réaction cathodique et anodique en milieu acide, montrant que l'aluminium dissous en ions forme (Al^{3+}), avec un dégagement de l'hydrogène gazeux.



Cependant, dans une solution alcaline, la couche d'oxyde d'aluminium précédemment formée a été dissoute par des ions hydroxyde, comme indiqué par la réaction (III.5). Ensuite, l'oxygène et/ou l'eau réagissent avec l'aluminium pour former de l'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$, selon les réactions (III.1) et/ou (III.6), et (III.7) [12, 18, 19].



Chapitre III : Résultats et discussions

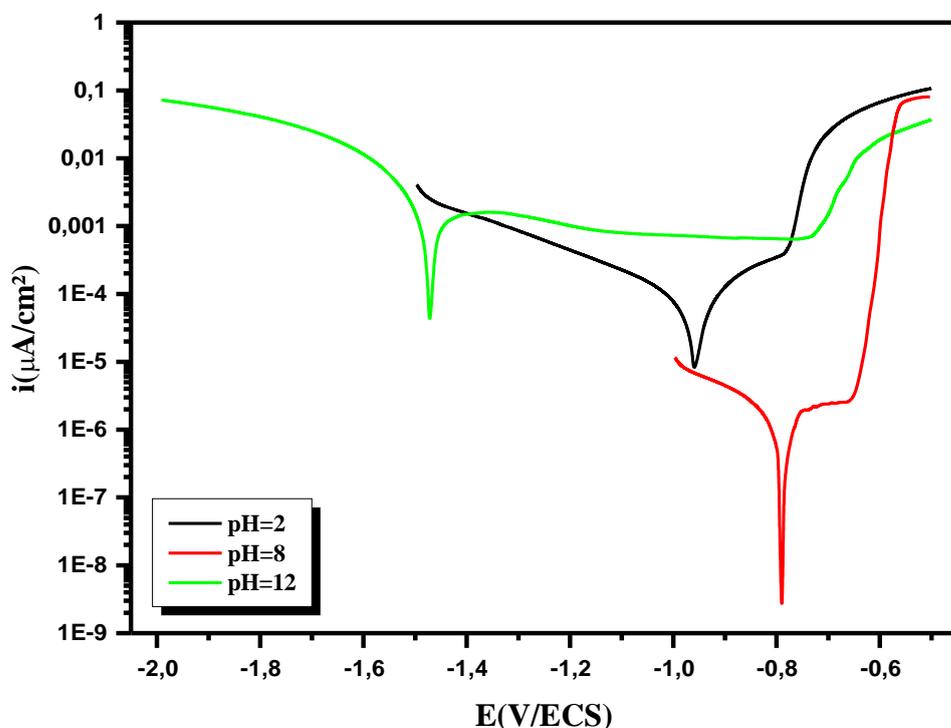
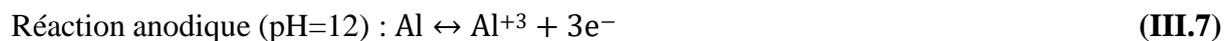
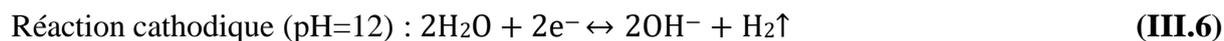


Figure III.7. Courbes de polarisation d'une électrode d'aluminium à différentes valeurs de pH (2, 8 et 12), dans une solution de NaCl (3.5%), $V_b = 5 \text{ mV/s}$.

Les paramètres de corrosion obtenus à partir de la simulation et des calculs sont reportés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres de corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% en fonction du pH.

pH	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\text{K}\Omega \text{ cm}^2$)
2	-957,078	90,345	258,3	352,1	0,717
8	-791,203	0,342	55,2	44,9	31,477
12	-1 469,615	728,689	180,8	89,9	0,036

Chapitre III : Résultats et discussions

La densité de corrosion de l'aluminium dans le milieu NaCl 3,5% à pH 8 est négligeable. Par contre les densités de corrosion calculées dans les milieux de pH 2 et 12 sont relativement importantes comparativement à la vitesse de corrosion de l'aluminium dans le milieu à pH 8. D'après les valeurs de la résistance de polarisation (R_p), l'aluminium est résistant dans NaCl 3,5% à pH=8.

Dans la suite de ce travail on a étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% à pH 2 et 12.

III.3. Effet des additifs chimiques sur le taux de corrosion de l'aluminium

L'effet de l'addition de certains composés inorganiques sur le comportement de la corrosion de l'aluminium dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3,5% est étudié à l'aide des méthodes expérimentales à savoir : perte de poids, l'évolution du potentiel à l'abandon (OCP), tracé des courbes de polarisation et l'observation au microscope optique.

Dans ce cas, on a utilisé acétate de sodium (A), le benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C), comme produits inhibiteurs de corrosion à des concentrations 0,02M, 0,05M et 0,08M.

III.3.1. Mesures gravimétriques

La variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition EI (%) ont été déterminés à partir des mesures de la perte de poids de l'aluminium dans le milieu corrosif à la température ambiante du laboratoire (25°C), à pH (2 et 12) et en présence des additifs à différents concentrations (0,02M, 0,05M et 0,08M) (Tableau III.3). Les résultats obtenus révèlent que la valeur de (EI %) augmente avec l'addition des additifs (Tableau III.3). On observe selon le tableau III.3, que l'addition des inhibiteurs au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'aluminium dans NaCl 3,5% à pH (2 et 12). Dans le cas du l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) l'efficacité inhibitrice de corrosion décroît avec la concentration des inhibiteurs, à la concentration optimale, $C=0,02M$, elle atteint 74,07% à pH=2 et 18,42% à pH=12 en présence de l'acétate de sodium (A), 92,59% à pH=2 et 81,58% à pH=12 en présence de benzoate de sodium (B); tandis que l'addition du carbonate de sodium à la solution de NaCl l'efficacité inhibitrice de corrosion est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, à la concentration optimale $C=0,08M$, elle atteint 51,85% à pH=2 et 34,21% à pH=12. Comme on peut le voir sur le tableau III.3,

Chapitre III : Résultats et discussions

L'efficacité de l'inhibition dépendait des valeurs de pH et des concentrations des additifs testé, tandis que les additifs présentaient les propriétés d'inhibiteur de corrosion les plus élevées dans un milieu acide. De plus, cette propriété diminue à certaine concentration des additifs pour lesdeux valeurs de pH testées. Ce comportement peut être attribué à l'instabilité et à la dissolution de la couche moléculaire formée sur une surface métallique, comme l'ont rapporté plusieurs auteurs [20, 21], ce qui indiquait l'existence possible d'une concentration optimale (à des valeurs inférieures) de ces additifs [22, 23].

La figure III.8 a résumé les résultats de tableau III.3 de l'aluminium dans une solution de NaCl à 3,5%, à des valeurs de pH de 2 et 12, en absence et en présence des additifs.

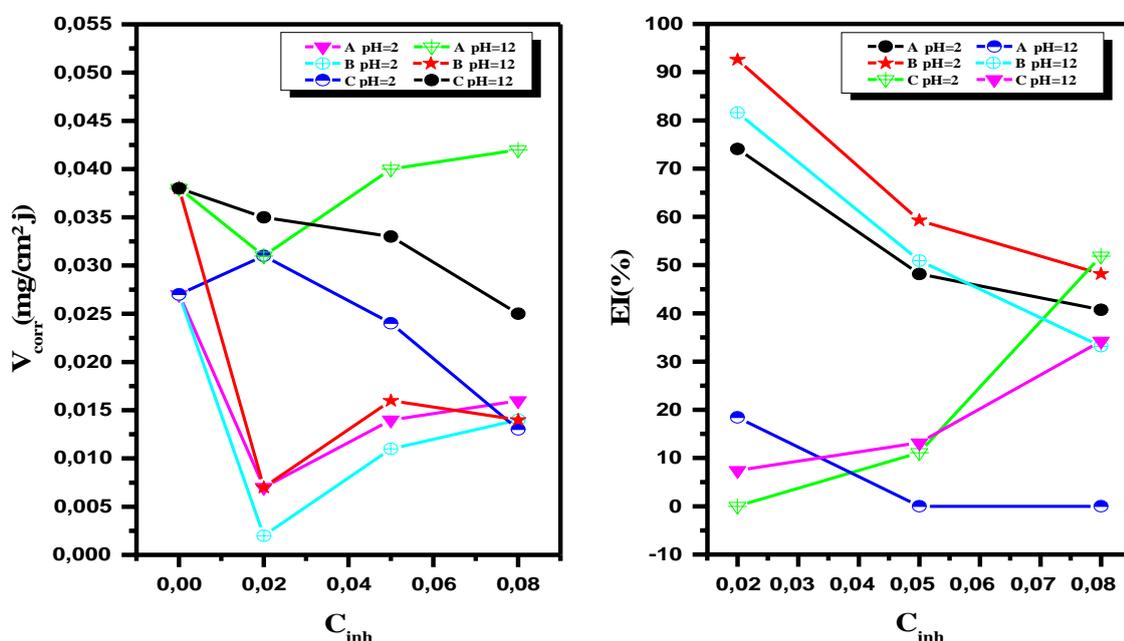


Figure III.8. Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration d'inhibiteur, à différents pH.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.3. Paramètres cinétiques de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans une solution de NaCl 3.5% en présence ou en absence d'additifs, à différentes valeurs de pH (2 et 12), à 25°C et après 12 jours d'immersion.

milieu		S (cm ²)	m _i (mg)	m _f (mg)	Δm (mg)	V _{corr} (mg/cm ² .j)	EI (%)
3,5% NaCl pH 2	Blanc	4,6	516,5	515	1,5	0,027	/
	0,02M A	4,6	516,2	515,8	0,4	0,007	74,07
	0,05M A	4,6	522,7	521,9	0,8	0,014	48,15
	0,08M A	4,6	517,5	516,6	0,9	0,016	40,74
	0,02M B	4,6	515,6	515,5	0,1	0,002	92,59
	0,05M B	4,6	520,1	519,5	0,6	0,011	59,26
	0,08M B	4,6	523,2	522,4	0,8	0,014	48,15
	0,02M C	4,6	522,2	520,5	1,7	0,031	/
	0,05M C	4,6	519,7	518,4	1,3	0,024	11,11
	0,08M C	4,6	523,1	522,4	0,7	0,013	51,85
3,5% NaCl pH 12	Blanc	4,6	500,3	498,2	2,1	0,038	/
	0,02M A	4,6	521,1	519,4	1,7	0,031	18,42
	0,05M A	4,6	510,2	508	2,2	0,040	/
	0,08M A	4,6	503,2	501,9	2,3	0,042	/
	0,02M B	4,6	500,3	499,9	0,4	0,007	81,58
	0,05M B	4,6	501,0	500,1	0,9	0,016	50,89
	0,08M B	4,6	505,5	504,7	0,8	0,014	33,16
	0,02M C	4,6	516,7	514,8	1,9	0,035	7,41
	0,05M C	4,6	511,1	509,3	1,8	0,033	13,16
	0,08M C	4,6	520,4	519	1,4	0,025	34,21

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans la partie suivante de cette étude, nous avons utilisé la méthode électrochimique pour étudier et déterminer l'efficacité d'inhibition des additifs testés dans les deux valeurs de pH (2 et 12) de la solution de NaCl à 3,5%.

III.3.2. Mesure électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la méthode gravimétrique, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, la technique électrochimique constitue une méthode plus complète pour l'étude du phénomène de corrosion et de son inhibition.

III.3.2.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Avant de faire les mesures électrochimiques, il est recommandé d'immerger l'échantillon dans la solution électrolytique, jusqu'à stabilisation de son potentiel. Pendant toute cette période, on mesure les valeurs du potentiel à chaque instant et la courbe traduisant l'évolution à circuit ouvert du potentiel sera tracée. La figure III.9 illustre la courbe d'évolution du potentiel à circuit ouvert de l'aluminium, à la température ambiante pour différentes concentrations (0,02M, 0,05M et 0,08M) des additifs (Acétate de sodium (A), Benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C)), pour pH (2 et 12). Dans une solution de NaCl à 3,5% à pH 2, en présence des additifs, les potentiels stables s'ont déplacés vers des valeurs plus positives avec une concentration accrue, en moins de temps que celle de la solution sans inhibiteurs. En général, ce comportement pourrait être attribué à une diminution de l'activité du métal, par adsorption des molécules des additifs sur la surface du métal [23, 24]. L'OCP de l'aluminium dans les solutions des additifs à pH 12, sont passés des potentiels négatifs à des potentiels plus positifs et l'inverse, en particulier, ce qui est souvent associé à une formation de film passif protecteur à la surface de l'aluminium [10, 11]. Les mêmes formes d'évolution potentielle ont été trouvées dans la présence des additifs. Cependant, les valeurs de potentiel stable de l'électrode de l'aluminium dépendaient du pH de la solution et de la concentration de l'additif, comme le résume la figure III.9. La littérature [23, 26] révèle que le changement de cette valeur peut être attribué à l'interaction des molécules des additifs avec la surface métallique ou avec les films d'oxyde. Par conséquent, nous avons noté que 30 minutes de temps d'immersion étaient suffisantes pour établir le potentiel stable de l'aluminium dans tous les milieux testés.

Chapitre III : Résultats et discussions

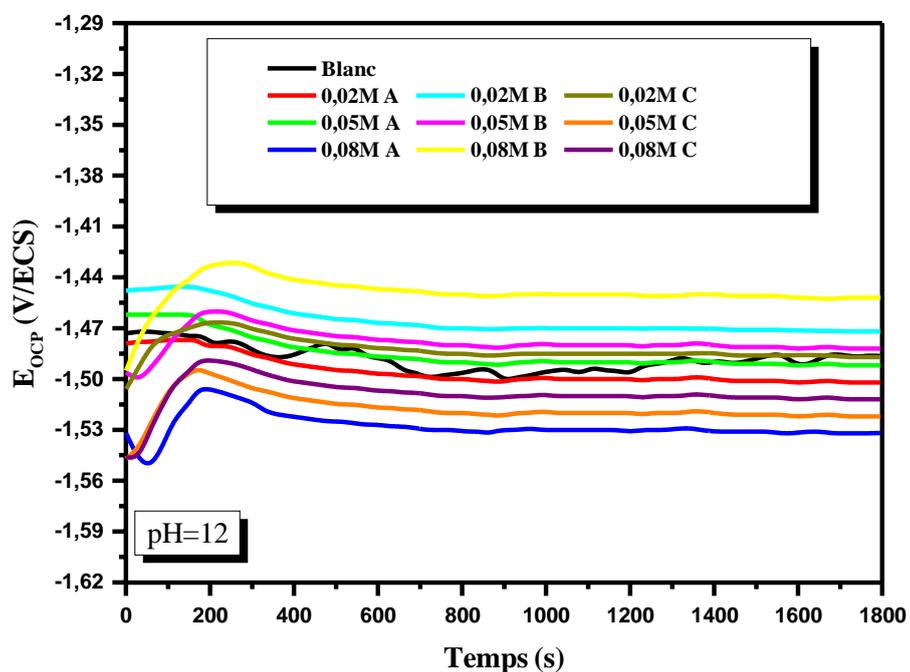
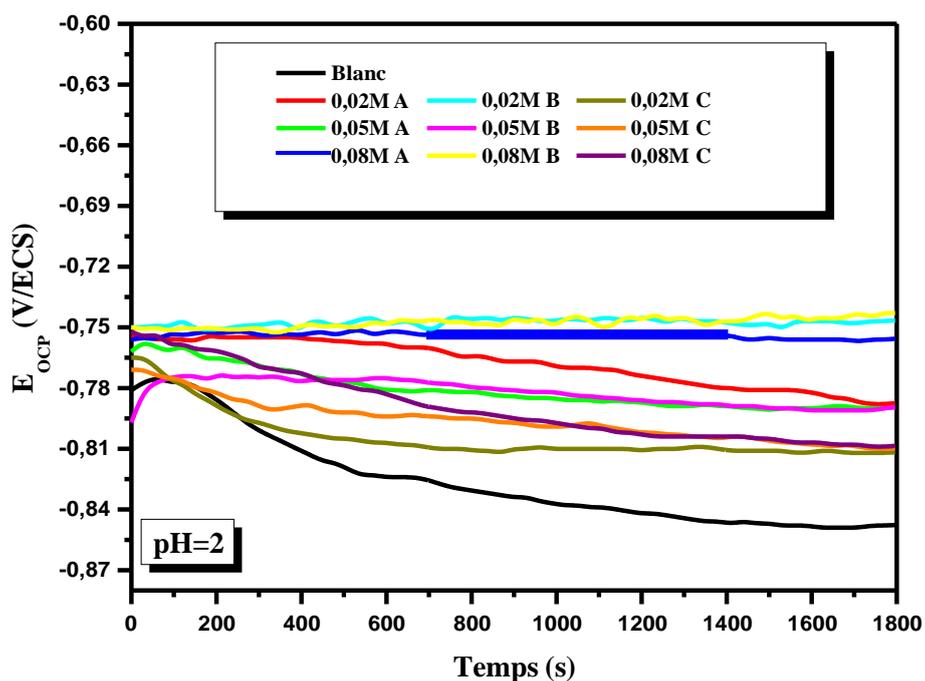


Figure III.9. L'effet des additifs sur la variation du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) de l'aluminium à différentes concentration (0,02M, 0,05M et 0,08M), pour pH 2 et 12.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3.2.2. Les courbes de polarisation

Pour estimer l'effet des additifs sur les réactions partielles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'évolution du potentiel à l'abandon (OCP) pendant 30 min, dans un domaine de potentiel -2 V/ECS à -0,5 V/ECS. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 5 mV/s. La figure III.10 montre les courbes de polarisation pour l'aluminium dans la solution NaCl 3.5% à pH (2 et 12) avec et sans additifs (acétate de sodium (A), benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C)) à différentes concentrations (0,02M, 0,05M et 0,08M) pour pH (2 et 12) et après 30 min d'immersion. Dans une solution de NaCl à 3,5% à pH 2, en présence des additifs, le courant cathodique a légèrement augmenté du potentiel de corrosion (E_{corr}) à une valeur potentielle spécifique, qui dépendait de la valeur du pH du milieu. Cependant, pour la partie cathodique, le courant a augmenté avec des potentiels décroissants, et a suivi la loi de Tafel [11, 16, 27]. En revanche, dans une solution de NaCl à 3,5% à pH 12, en présence des inhibiteurs, une diminution des densités de courant de corrosion par comparaison avec la solution de NaCl. Il peut être également observé que l'allure des courbes ne change pas. L'exploitation des courbes de polarisation dans la forme logarithmique par régression non linéaire nous a permis d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion et les valeurs sont présentées dans le Tableau III. 4. Effet de l'addition des additifs sur la densité de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% aérée en fonction de la concentration d'inhibiteur, à différents pH sont présentées dans la figure III.11. L'inspection des valeurs d'efficacité d'inhibition données dans le tableau révèle qu'une certaine concentration des additifs, à des valeurs de pH de 2 et 12 d'une solution saline, accélère la vitesse de corrosion de l'aluminium, par rapport à celle d'une solution à blanc. Pour les autres concentrations et valeurs de pH, les additifs sont montrés une certaine capacité en tant qu'inhibiteur de corrosion, en particulier dans une solution acide (pH 2) à 3,5% de NaCl.

Chapitre III : Résultats et discussions

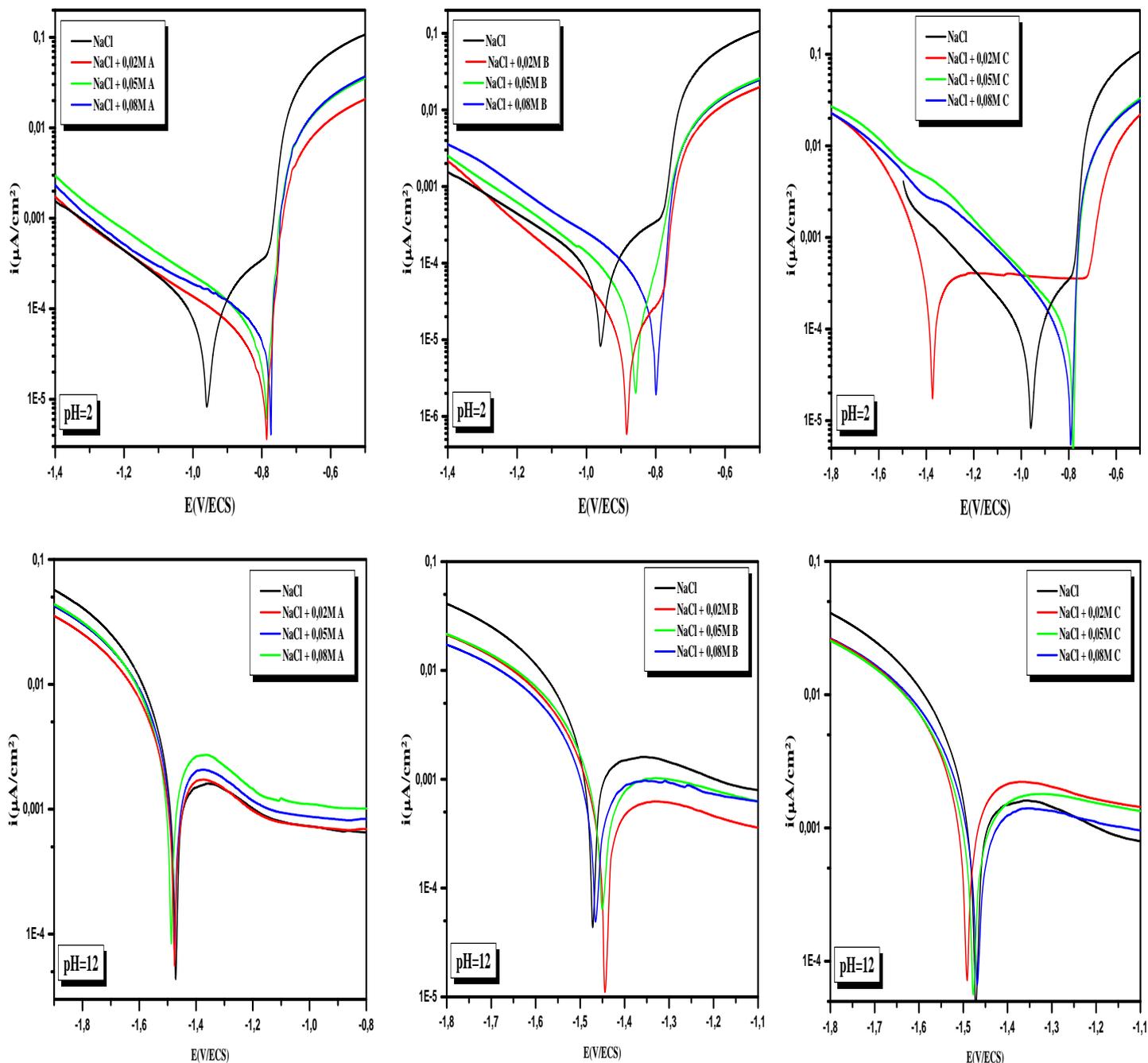


Figure III.10. Courbes de polarisation pour l'aluminium dans la solution NaCl 3.5% avec et sans additifs (acétate de sodium (A), benzoate de sodium (B) et carbonate de sodium (C)) à différentes concentrations (0,02M, 0,05M et 0,08M) pour pH (2 et 12).

Chapitre III : Résultats et discussions

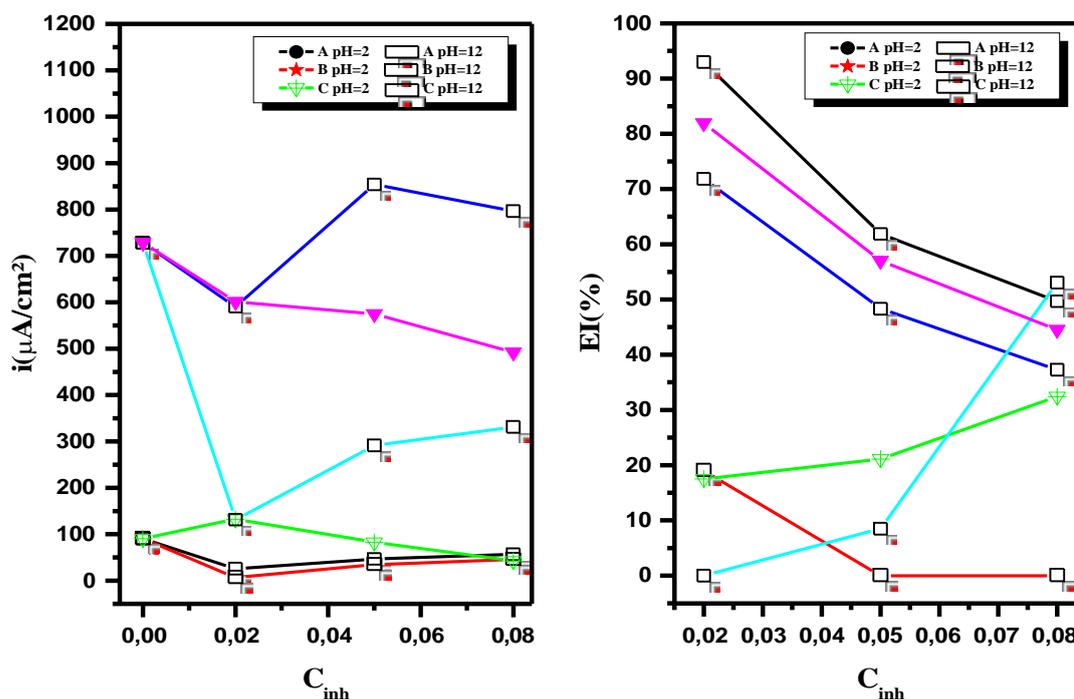


Figure III.11. Variation de la densité de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% aérée en fonction de la concentration d'inhibiteur, à pH 2 et 12.

Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteurs (augmente en présence de carbonate de sodium (C) et diminue en présence (d'acétate de sodium (A) et de benzoate de sodium (B))), tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration de carbonate de sodium (C) et décroît avec la concentration des inhibiteurs (acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B)) ; en présence de ces inhibiteurs et à la concentration optimale, $C=0,02\text{M}$, elle atteint (71,859% et 92,988%) à pH=2 et (19,00% et 81,949%) à pH=12 en présence (l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B)), respectivement ; en présence de carbonate de sodium à la concentration optimale, $C=0,08\text{M}$, elle atteint 53,110% à pH=2 et 32,455% à pH=12. On note que benzoate de sodium (B) est plus efficace que les deux autres additifs en milieu NaCl 3,5% à pH 2 et 12. Ces résultats peuvent être attribués à l'adsorption des additifs sur la surface de l'aluminium, ce qui conduit au blocage des sites actifs et à la réduction de l'attaque des ions agressifs à l'interface métal-solution [28].

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.4. Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans milieu de NaCl3.5% en présence et en absence des additifs.

Milieu		E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)	θ
3,5% NaCl pH 2	Blanc	-957,078	90,345	258,3	352,1	/	/
	0,02M A	-787,365	25,424	33,5	277,4	71,859	0,719
	0,05M A	-790,920	46,659	35,4	276,4	48,355	0,484
	0,08M A	-779,048	56,681	30,4	403,0	37,262	0,373
	0,02M B	-882,885	6,335	127,0	103,7	92,988	0,930
	0,05M B	-854,074	34,407	65,7	253,2	61,916	0,619
	0,08M B	-795,537	45,448	35,0	279,4	49,695	0,497
	0,02M C	-1 374,756	132,478	183,3	85,1	/	/
	0,05M C	-783,144	82,649	28,0	282,2	8,518	0,085
	0,08M C	-788,259	42,363	23,1	190,2	53,110	0,531
3,5% NaClp H 12	Blanc	-1 469,615	728,689	180,8	89,9	/	/
	0,02M A	-1 470,990	590,235	114,7	93,9	19,00	0,190
	0,05M A	-1 476,988	854,157	188,4	93,2	/	/
	0,08M A	-1 480,728	796,630	100,0	105,9	/	/
	0,02M B	-1 442,912	131,534	67,3	54,8	81,949	0,819
	0,05M B	-1 463,345	291,219	110,6	69,4	57,035	0,570
	0,08M B	-1 447,586	331,348	129,4	80,7	44,528	0,445
	0,02M C	-1 492,625	601,114	102,6	83	17,507	0,175
	0,05M C	-1 466,290	574,686	128,5	80,5	21,134	0,211
	0,08M C	-1 476,602	492,194	182,4	90,1	32,455	0,325

Les résultats obtenus par la technique de la polarisation concordent avec ceux obtenus par la technique de masse perdue.

III.4. Isotherme d'adsorption

L'adsorption de molécules inorganiques fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées elles-mêmes ainsi que leur interaction avec la surface de l'électrode. Des mesures ont été effectuées pour connaître le type d'adsorption des l'inhibiteurs. Dans la

Chapitre III : Résultats et discussions

Littérature il existe une gamme de modèles d'isothermes tels que Langmuir, Temkin, Frumkin etc.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir se représente graphiquement comme une fonction linéaire. Le tableau III.3 représente les paramètres de Langmuir à savoir, θ et C_{inh} .

D'après la figure III.12, on constate que la valeur du coefficient de corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir est très proche de 1. Ceci confirme que l'adsorption des additifs testés sur la surface de l'aluminium obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche sur la surface métallique, réduisant le contact avec l'électrolyte et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables [29].

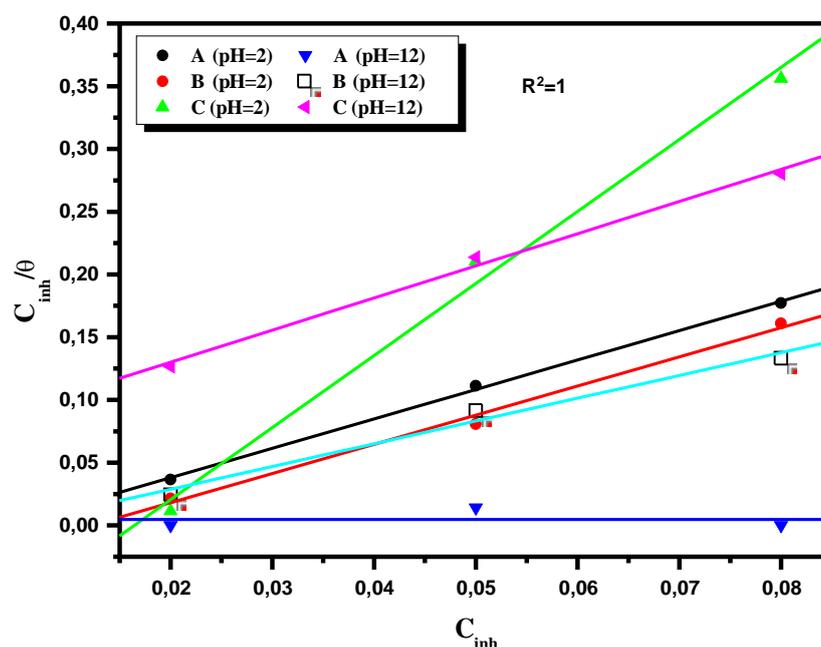


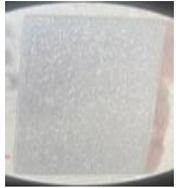
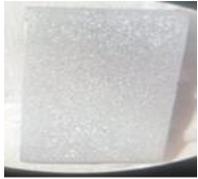
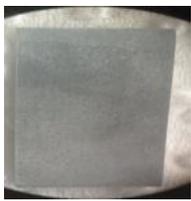
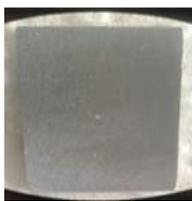
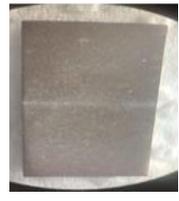
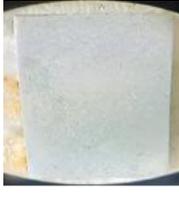
Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Langmuir des additifs sur l'aluminium dans la solution NaCl 3,5% aérée, à pH 2 et 12.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.5. Observation par microscope optique

Les observations par microscope optique de l'aluminium après les tests de gravimétrie en présence des additifs à différents concentrations dans NaCl 3,5% à pH 2 et 12 sont reportés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. Microstructure de la surface de l'aluminium par microscope optique (MO) en présence des additifs à différents concentrations dans NaCl 3,5% à pH 2 et 12.

Additif	pH	Concentration (M)			NaCl 3,5%
		0,02	0,05	0,08	
Acétate de sodium (A)	2				
	12				
Benzoate de sodium (B)	2				
	12				
Carbonate de sodium (C)	2				
	12				

Chapitre III : Résultats et discussions

Ces variations des images sont dues à l'évolution progressive des produits de corrosion à la surface de l'aluminium. Les additifs adsorbés favorisent et entraîne un recouvrement de surface plus compact dans pH 2 que dans pH 12. Cependant, certaines hétérogénéités restent sur les surfaces d'aluminium, en présence des additifs. Ces observations concordent avec l'efficacité d'inhibition obtenue. L'ajout au milieu électrolytique des additifs à certaines concentrations, s'est avérés bénéfique et améliore les propriétés électrochimiques à l'aluminium. L'addition du carbonate de sodium à la solution de NaCl 3,5% à pH 2 change le mécanisme de dissolution de l'aluminium. En outre, ces additifs agissaient comme des inhibiteurs de corrosion ou un accélérateur, en fonction de sa concentration et de la valeur du pH de la solution. Ce comportement peut être lié à l'instabilité du film formé adsorbé sur l'aluminium.

III.6. Conclusion

Les résultats ont montré que les additifs testés pouvaient se comporter soit comme des inhibiteurs, soit comme des activateurs du processus de corrosion, selon la variation du pH. À différents pH, la corrosion de l'aluminium est uniforme dans NaCl 3,5%. A des valeurs de pH 2 et 12, les trois solutions de sels exhibent un effet inhibiteur. Ce dernier dépend de la concentration du sel utilisée aux milieux corrosifs. Les solutions de l'acétate de sodium (A) et de benzoate de sodium (B) d'une concentration de 0,02M montrant une efficacité d'inhibition de (71,859% et 92,988%) à pH=2 et (19,00% et 81,949%) à pH=12, respectivement ; tandis que la solution de carbonate de sodium (C) à concentration 0,08M montre une efficacité d'inhibition de 53,110% à pH=2 et 32,455% à pH=12. L'efficacité inhibitrice de benzoate de sodium (B) est meilleure comparativement aux les deux autres sels dans les mêmes conditions de concentration et de temps d'exposition. L'observation au microscope optique a montré que les additifs forment une couche protectrice à la surface de l'aluminium.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude sur le comportement à la corrosion de l'aluminium dans NaCl 3,5% à différents pH en absence et en présence des additifs, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ Etant donné la relation existante entre le pH de la solution électrolytique et le comportement à la corrosion de l'aluminium, une étude a été conduite pour les valeurs du pH 2, 4, 6, 8, 10 et 12 en fixant la concentration du NaCl à 3,5% et l'effet du pH sur les différents paramètres électrochimiques a été déterminé. Les résultats obtenus montrent clairement que l'aluminium est fortement corrosif aux pH acide et basique par rapport aux pH neutre.
- ✓ Le film formé par les additifs sur la surface de l'aluminium agit comme une couche barrière et joue un rôle important en empêchant les réactions d'oxydation des ions du métal.
- ✓ L'adsorption des additifs à la surface de l'aluminium suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- ✓ L'observation au microscope optique a montré que les additifs forment une couche protectrice à la surface de l'aluminium.
- ✓ Le rendement d'inhibition de ces additifs augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur C et avec diminution de la concentration des inhibiteurs A et B.
- ✓ L'additif benzoate de sodium (B) est plus efficace que les deux autres additifs (acétate de sodium (A) et carbonate de sodium (C)) en milieu NaCl 3,5% à pH 2 et 12.
- ✓ Il y a un bon accord entre les valeurs d'efficacité inhibitrice déterminées par les deux méthodes (gravimétrie et courbes de polarisation).

Recommandations

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons envisager quelques recommandations qui nous paraissent intéressantes pour la poursuite de ce travail :

- Elargissement de l'étude aux autres milieux et métaux.
- Amélioration du taux de protection par l'ajout d'autres composés ayant des effets synergétiques.
- Elucider les mécanismes d'adsorption et préciser la nature de liaison métal-inhibiteur par le calcul des paramètres thermodynamiques.
- Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celle de l'impédance électrochimiques et d'analyse de surface par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Introduction générale

- [1] **C. Vargel** «Corrosion of Aluminium», 1sted. Elsevier; 2004.
- [2] **R. Lumley** «Fundamentals of aluminum metallurgy: Production, processing and applications », 1sted. UK:Wood head Publishing Ltd; 2011.
- [3] **D. Wang, L. Gao, D. Zhang** Mater. Chem. Phys,169 :142, 2016.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

- [1] **C. Vargel, M. Jacques, M. P. Schmidt**, « Corrosion of aluminum. Dunod ». Paris: Elsevier, 2004.
- [2] **S. Bouguerra** «L'efficacité inhibitrice des sels de cérium (III)/(IV) contre la corrosion de l'alliage d'aluminium A2024 », PhD Thèse, Université Mohamed Boudiaf-M'SILA, 2020.
- [3] **R. Grilli, M. A. Baker, J. E. Castle, B. Dunn, J. F. Watts** «Localized corrosion of a 2219 aluminum alloy exposed to a 3.5% NaCl solution», Corros. Sci., 52: 2855 (2010).
- [4] **E.T. Akinlabi** « Characterisation of dissimilar friction stir welds between 5754 aluminium alloy and C11000 copper», PhD Thesis, Nelson Mandela Metropolitan University Port Elizabeth, South Africa, 2010.
- [5] **N. Kachi**, « Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium des aérosols dans une solution de 0.3% de NaCl », PhD Thèse, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2014.
- [6] **B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji**, « Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy », Corrosion Science, 50:1841 (2008).
- [7] **J. P. BAÏLON, J. M. DORLOT**, « Des matériaux 3ème Edition », Ecole Montr., 2000.
- [8] **D. Beaulieu** « Les caractéristiques de l'aluminium structural. Presses de l'aluminium », 2013.
- [9] **N. Zazi** « Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages aluminium-magnésium » PhD Thèse, Université Mouloud Mammeri, 2011.
- [10] **J. B.-G. MAEDER, J. Barralis** « Précis de métallurgie », Elabor. Struct. Propr. Norm. Ed. Nathan, 1994.

- [11] **A.S.M., Metals Handbook** «Properties and selection: Non-Ferrous Alloys and Pure Metals Aluminum and Aluminum alloys », Metals Handbook, 9th edition ASM Intl. Ohio, 2, 1987.
- [12] **E. Marion** « Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium » 2016.
- [13] https://www.ecoconso.be/fr/que_pense_des_emballages_en_aluminium?
- [14] **M. Colombié** « Matériaux Métalliques », édition DUNOD 2008.
- [15] **C. Vargel**, « Corrosion de l'Aluminium » édition DUNOD 1999.
- [16] **A. Rahmani, M. Lamri** « Etude du comportement électrochimique de L'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytique », Mémoire DE Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2017.
- [17] **D. Landolt**, « Corrosion et chimie de surface des Métaux », 1st Edition, Alden Press ,Oxford, 1933.
- [18] **J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot** « Métallurgie générale », Masson Editeurs 1969.
- [19] **S. Khirache**, mémoire de Magistère « Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution de 3% en poids de NaCl ». Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, faculté des sciences, département chimie.
- [20] **A. Haddouche** « Caractérisation physico-chimique des alliages d'Aluminium utilisés comme matériau de revêtement mural » Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [21] **M.-C. Gagnon, D. Gallant, S. Amira, L. Charrow** « Guide de solutions pratiques permettant de contrer la corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier dans le domaine du transport terrestre » déc.2010.
- [22] **H. Ladouani** « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène »Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [23] http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_sodium.
- [24] <http://www.vulgaris-medical.com/encyclopedie/-lectrolyte-6292.htmls>.
- [25] **S. Payan** « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse université bordeaux, 2001.
- [26] **C. Vargel** « Corrosion de l'aluminium », Edition. Dunod, ISBN2-10-006569-6, 2002.
- [27] **S. Mecheri** « Etude des réactions des Transformations de phase dans les alliages d'aluminium sous forme des tôles », thèse de magistère, Université Mentouri Constantine, 2007.

- [28] **J.S. Safrany** « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur ». 2008.
- [29] **M. Gondiez, J. Alvarez, L. Mora, E. Mendoza** « Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NaceInternational, Corrosion 2004 » 04412, Houston, TX, 2004.
- [30] **P. Bommersbash**, INSA Lyon, 15–24, Décembre 2005.
- [31] **D. Landolt** « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses Polytechniques, Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [32] **C. Fiaud** « Inhibiteur de Corrosion, Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion, Vieillessement » Cor. 1005 : 1-14, 2006
- [33] **F. Bentiss**, Thèse HDR, Université de Lille, 2006.
- [34] **J.L. Crolet, G. Beranger**, « Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage », Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 153 : 6-12, 2006.
- [35] **J. Bard, R. Faulkner** « Electrochimie », Edition Masson, Paris, P101, 1983.
- [36] **M. AMINA, H. FARIDA**, mémoire de Master « Etude du pouvoir inhibiteur de la Phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion acide d'un acier doux ». Université Djilali Bounaama à Khemis Miliana, 2016.
- [37] **Y. Izumi, I. Chibata, T. Itoh**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17: 1978.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [1] **M. IFIRES** « étude du comportement électrochimique de l'alliage aa6061 dans le milieu NaCl en présence d'inhibiteur de corrosion », Mémoire de Magister, Université Saad Dahleb de Blida 2012.
- [2] **A. Haddouche** « Caractérisation physico-chimique des alliages d'Aluminium utilisés comme matériau de revêtement mural » Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [3] **A. Rahmani, M. Lamri** « Etude du comportement électrochimique de L'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytique », Mémoire DE Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2017.
- [4] **C. Sorriano** « contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles », Thèse, École doctorale Carnot-Pasteur Besançon ; Dijon ; 2012.
- [5] **M. Pourbaix** « Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions », NACE International, Houston, p.450, 1974.

- [6] **B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji**, « Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy», *Corrosion Science*, 50:1841 (2008).
- [7] **N. KACHI** « Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium des aérosols dans une solution de 0,3% de NaCl», Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2014.
- [8] **B. Zaid, N. Maddache, D. Saidi**. *Alloys Comp*, 629 : 188, 2015.
- [9] **H. Smae, W. Sae, A. Eeae**. « *Corrosion Sci* »,68 :1,2013.
- [10] **A. Ma** « *Corrosion Sci*» 52: 3243, 2010.
- [11] **B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid**. « *Corrosion Sci* » 50 : 1841, 2008.
- [12] **C. Vargel** «*Corrosion of Aluminium*» 1sted. Elsevier ; 2004.
- [13] **L. Niu, YF Cheng** «*Wear*» 367, 2008.
- [14] **J. Halambek, K Berkovic, JV Fura** «*Mater. Chem. Phys* » 137 : 788, 2013.
- [15] **B. Wang, L. Zhang, Y. Su** « *Mater Des* » 50 : 15, 2013
- [16] **A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal** « *Appl Surf Sci* » 253 : 919, 2006.
- [17] **H. RM, IA. Zaafarany** «*Material* » 6:2436,2013.
- [18] **D. Prabhu, P. Rao**. «*J. Arabian Chem*» 10: s2234 ,2017.
- [19] **S-M. Moon, S-I. Pyun** «*J Solid State Electrochem*» 3:104,1999.
- [20] **V. Shkirskiy, P. Keil, H. Hintze-Bruening** «*Corrosion Sci*»100:101,2015.
- [21] **KM. Ismail** « *Electrochim Acta* » 52 :7811,2007.
- [22] **S. Shen, X-Y. Guo, P. Song** « *Appl Surf Sci* » 276:167,2013.
- [23] **K. Khaled** « *Corrosion Sci* »,52 :2905,2010.
- [24] **A. Yurt, Ö. Aykın** « *Corrosion Sci* »53 :3725,2011.
- [25] **MB. Petrović, MB. Radovanović, AT. Simonović** « *Int J Electrochem Sci* »7 :9043,2012.

[26] **H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari** « J Appl Electro Chem» 40 :631,2010.

[27] **M. Lashgari, AM. Malek** «Electrochim Acta»,55:5253,2010.

[28] **N. Sait** « Etude physico-chimique des composés inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide » thèse de Doctorat, Université a. Mira-Bejaia, 2021.

[29] **H. Ladouani** « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés d'ethioacétal de cétène » Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2011.

Résumé

Dans ce travail, on a étudié l'action de l'ajoute des additifs sur la dissolution de l'aluminium dans une solution de NaCl à 3,5%, à différentes valeurs de pH (2 et 12), en utilisant deux techniques de mesures expérimentales, à savoir : la gravimétrie et la potentiométrie. La morphologie de surface a été analysée par microscope optique (MO). Les principaux résultats ont montré que l'aluminium subissait une corrosion sévère à des valeurs de pH de 2 et 12, par rapport à des valeurs de pH de 4, 6, 8 et 10. En outre, un effet de l'addition des additifs a été noté, car elles agissaient comme des inhibiteurs de corrosion ou un accélérateur, en fonction de sa concentration et de la valeur du pH de la solution. Ce comportement particulier peut être lié à l'instabilité du film formé adsorbé sur la surface métallique. Tous ces résultats montrent la grande complexité de l'action des additifs sur l'aluminium, dans les conditions étudiées.

Mots clés : Corrosion, Aluminium, additifs, pH, 3,5%NaCl, MO.

Abstract

In this work, the action of adding additives on the dissolution of aluminum in a 3.5% NaCl solution, at different pH values (2 and 12), was studied, using two experimental measurement techniques: gravimetry and potentiometry. Surface morphology was analyzed by optical microscope (OM). The main results showed that aluminum underwent severe corrosion at pH values of 2 and 12, compared to pH values of 4, 6, 8 and 10. In addition, the effect of the addition of additives was noted, as they acted as corrosion inhibitors or accelerators, depending on its concentration and the pH value of the solution. This particular behavior may be related to the instability of the film formed adsorbed on the metal surface. All these results show the great complexity of the action of additives on aluminum, under the conditions studied.

Keywords: Corrosion, Aluminium, additives, pH, 3,5% NaCl, OM.

ملخص

درسنا في هذا العمل تأثير إضافة المواد المضافة على إذابة الألومنيوم في محلول كلوريد الصوديوم 3.5٪، وذلك عند درجات حموضة مختلفة (2 و12)، باستخدام طريقتين للقياس التجريبية وهما: طريقة قياس نقص الوزن وطريقة منحنيات الاستقطاب تم تحليل مورفولوجيا السطح بواسطة المجهر الضوئي، وقد أظهرت النتائج المتوصل إليها ان الألومنيوم يتعرض إلى تآكل شديد عند وسطين: الحامضي (2) والقاعدي (12) مقارنة بالوسط المعتدل (4 و6 و8 و10). ولقد لوحظ أن إضافة مواد مثبطة يؤثر على تآكل الألومنيوم حيث أنها تلعب دور مثبطات أو مسرعات، حسب تركيزها وقيمة درجة حموضة المحلول. قد يكون هذا السلوك الخاص مرتباً بعدم استقرار الطبقة الرقيقة المشكّلة والممتص على سطح المعدن. كل هذه النتائج تظهر التعقيد الكبير لعمل المواد المثبطة على الألومنيوم، في ظل الظروف المدروسة.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الألومنيوم، المواد المثبطة، درجة الحموضة، 3.5٪ كلوريد الصوديوم، المجهر الضوئي.