

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

6/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Polarisation de l'aluminium
dans un milieu basique*

Proposé par :

ME M. kerkor

Etudié par :

ME M. Mekhnoch

Dirigé par :

ME M. kerkor

PROMOTION

Juillet 1995

E. N. P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

Dédicaces :

- A ma tendre Mère
- A mon Père
- A toute ma Famille
- A tous mes Amis

Je dédie ce modeste travail.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon promoteur *M. Kerkar* pour l'orientation générale de l'étude de l'enthousiasme constant porté à notre travail.

Je remercie *K. Toufouti* pour m'avoir aidé durant la préparation de ce mémoire. Tous mes remerciements vont également à *A. Sari* pour avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à mon travail et *A. Mansri* de l'*U.D.T.S* pour m'avoir secondé à réaliser mon étude micrographique.

Je remercie également les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier le comportement électrochimique de l'Aluminium pur dans un milieu basique au borate de sodium, afin de tracer les courbes de polarisation anodique en milieu désaéré et aéré puis l'échantillon a été soumis à une étude micrographique pour voir l'influence du voltage sur la morphologie de la couche formée.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

1.1	Introduction	1
1.2	Définition de la corrosion.....	2
1.2.1	La corrosion électrochimique.....	2
1.3	Méthode d'étude du comportement Electrochimique des Métaux.....	4
1.3.1	Méthode thermodynamique.....	4
1.3.2	Méthode cinétique.....	7
1.4	Phénomène de polarisation.....	11
1.4.1	Causes de la polarisation.....	11
i -	Polarisation d' activation.....	11
ii -	Polarisation de concentration.....	12
iii -	Polarisation de résistance.....	12
1.4.2	Dépolarisation par l'oxygène.....	12
1.5	Phénomène de passivité.....	13
1.5.1	Théorie de la passivité.....	13
1.5.2	Effet de la passivité.....	14
1.5.3	Techniques utilisées pour l'étude de la passivité.....	16
i -	Méthode ex-situ.....	16
ii -	Méthode in-situ.....	18
1.6	But de ce travail.....	20
1.7	Plan de ce mémoire.....	20

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Introduction.....	21
2.2 Etude électrochimique	21
2.2.1 Préparation de l'électrolyte.....	24
2.2.2 Matériau étudié.....	24
2.2.3 Préparation de l'électrode de travail.....	24
2.2.4 Tests préliminaires.....	25
a - Test de fiabilité du potentiostat.....	25
b - Mesure du potentiel libre.....	25
c - Choix des vitesses de balayage.....	29
2.3 Etude micrographique.....	29

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3.1 Introduction.....	31
3.2 Etude électrochimique.....	31
3.2.1 Influence de l'oxygène.....	31
i - Milieu désaéré.....	31
ii - Milieu aéré.....	33
3.2.2 Effet de la vitesse de balayage.....	35
3.3 Etude micrographique.....	35

CHAPITRE 4 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....42

Références
 bibliographiques

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

1-1 Introduction :

Les traitements d'oxydation anodique se sont développés en utilisant les propriétés physico-chimiques exceptionnelles de l'Aluminium; tout d'abord pour accroître les propriétés de tenue à la corrosion en divers milieux et surtout maintenant pour apporter des propriétés de surface spécifiques à une application donnée.

L'anodisation de l'Aluminium peut être considérée comme un domaine d'étude des mécanismes de formation d'oxyde superficiel sur l'aluminium et ses alliages dans divers électrolytes.

Ces revêtements anodiques présentent un grand intérêt commercial particulièrement dans l'industrie aérospatiale. Il est possible de réaliser des couches extrêmement tenues, uniformes et non poreuses sur l'Aluminium par voie anodique. Ces dépôts appelés « couche barrière » sont formés dans des électrolytes à base de borate ou de tartrate de Sodium.

1 - 2 Définition de la corrosion :

Le phénomène de corrosion d'un métal se manifeste comme une réaction chimique où électrochimique qui se passe à la surface de séparation métal - milieu ambiant . Par conséquent les métaux ont tendance à retourner à leur état naturel d'oxyde, sulfures, ..., plus stable par rapport au milieu considéré . Dans le cas de l'aluminium il s'agit essentiellement des formes d'oxydes où d'hydroxyde. A ce stade d'étude on s'intéressera uniquement à la corrosion électrochimique . [1]

1-2-1 La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est caractérisée principalement par une localisation des processus anodiques et cathodiques dans différentes parties de la surface du métal en contact avec un électrolyte conducteur, ceci est illustré dans la figure (1.1) . Le processus anodique est caractérisé par le transfert d'ions métallique en ions hydratés avec un nombre d'électrons équivalent migrer dans le métal . Par contre le processus cathodique est assimilé à des électrons en excès dans le métal par des dépolarisants (atomes , molécules , ...) . La réaction électrochimique peut être considérée comme le résultat de l'opération d'une cellule galvanique . Pour cette raison le mécanisme et la théorie de la corrosion électrochimique *sont* basés sur des lois générales de cellule de corrosion galvanique, particulièrement les potentiels d'électrode et la cinétique des réactions à la surface de l'électrode . [1]

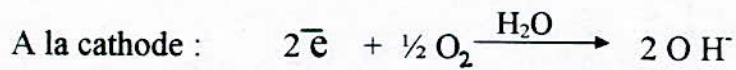
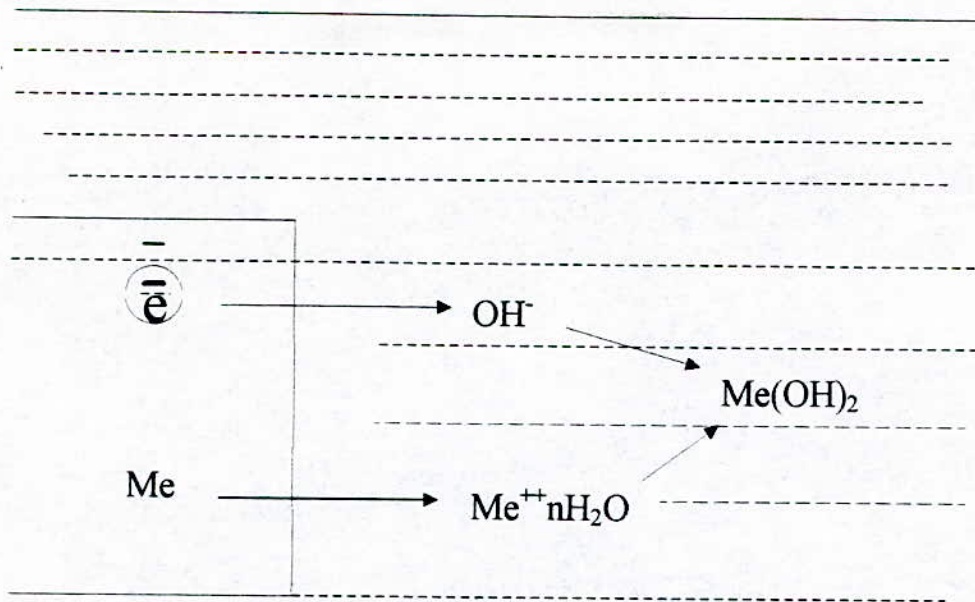


Fig.(1.1) corrosion électrochimique des métaux

1 - 3 Méthodes d'étude du comportement électrochimique des métaux :

L'étude du comportement électrochimique des métaux est destinée à la recherche des évolutions de certaines grandeurs comme l'énergie libre, affinité électrochimique, vitesse de corrosion, les variations de masse et de volume dans les milieux corrosifs considérés .

La corrosion d'un métal peut conduire à sa dissolution où bien à la constitution d'un film solide à sa surface . Plusieurs techniques peuvent être mise en oeuvre pour l'étude de ce phénomène .

1.3.1 Méthode thermodynamique :

La thermodynamique électrochimique permet de développer un ensemble logique de prévision de la possibilité où de l'impossibilité des réactions de corrosion . La condition thermodynamique pour qu'un métal se corrode est qu'il faut l'existence d'un système accepteur d'électrons capable d'échanger ces électrons avec le métal c'est - à dire $E(\text{accepteur}) > E(\text{donneur})$. Cette condition peut évoluer quantitativement en fonction de la variation de paramètres extérieurs : pH, présence d'ions complexant....

Parmi ces facteurs le pH joue un rôle important . Il est donc intéressant de représenté les réactions des tensions des équilibres électrochimiques d'un élément donnée, sous forme d'un diagramme E - pH à une température donnée et pour une composition donnée [2] . Ce diagramme a été établie par Pourbaix en se basant sur l'équation de Nernst . Ce diagramme a pour but essentiel de donner un cadre thermodynamique aux réactions électrochimiques auxquelles prend part une solution aqueuse .

La fig. (1.2) représente le diagramme de Pourbaix simplifié de l'Aluminium en considérons comme forme la plus stable est l'hydragillite[3]. Les figures (1.2) et (1.3) représentent les circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation de l'Aluminium à 25°C en absence de substances formant avec l'Aluminium des complexes solubles où des sels insolubles . La fig (1.2) relative au cas où la passivation s'effectue par formation d'une couche d'hydragillite $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ décrit déjà précédemment. La fig (1.3) est relative au cas où la passivation s'effectue par formation d'une couche de Bôhmite $Al_2O_3 \cdot H_2O$, qui correspond en général au cas pratique lors du revêtement par couche d'oxyde anodique .

L'aluminium se présente au figures (1.2 et 1.3) comme un métal très peu noble son domaine de stabilité étant entièrement situé fort au-dessous de celui de l'eau . En présence de solutions suffisamment acides, il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène en se dissolvant sous forme d'ions trivalents Al^{3+} . En présence de solutions suffisamment alcalines l'Aluminium décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène en se dissolvant sous forme d'ions aluminate AlO_2^- . Dans des solutions complexantes de pH compris entre 4 et 9, l'Aluminium tend à se recouvrir d'un film d'oxyde, la nature de ce film est généralement complexe [3].

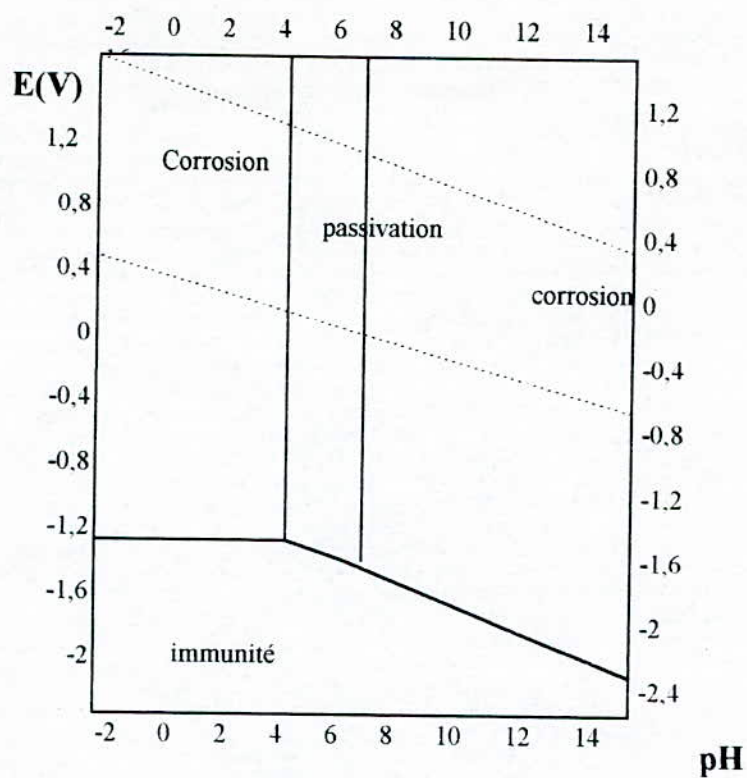


Fig.(1,2) Passivation par un film d'hydrargillite $Al_2 O_3 \cdot 3 H_2 O$ [3]

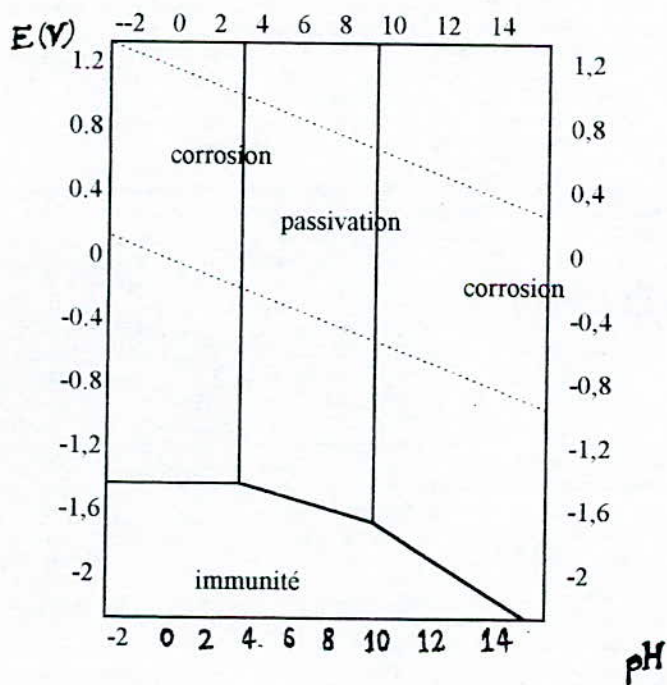


Fig. (1,3) Passivation par un film de bôhmite $Al_2 H_2 O$. [3]

1- 3-2 Méthode cinétique :

La connaissance des paramètres cinétiques du comportement électrochimiques des métaux est un complément indispensable aux renseignements que peuvent nous fournir les diagrammes d'équilibres . Parmi ces paramètres on distingue la densité du courant i qui dépend des paramètres F , v , n liées par la formule $i = nFv$ où :

F = constante de Faraday

v = vitesse de réaction

n = valence du métal

La vitesse d'une réaction électrochimique est déterminée en étudiant la variation de la densité de courant en fonction de la tension où réciproquement ces variations sont représentées par des courbes $i = f(E)$ où $E = F(i)$ dites courbes de polarisation où courbes intensité- potentiel .

Les courbes intensité-potentiel donnent la variation de l'intensité de courant qui circule entre l'électrode à étudier et une contre électrode en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, mesuré par rapport à une électrode de référence. Ces courbes peuvent être tracées de deux façons principales dans la méthode potentiocinétique on fait varier l'intensité du courant qui circule entre les deux électrodes à l'aide d'un potentiostat et pour chaque valeur de l'intensité on enregistre la variation du potentiel pris par le métal .

Dans la méthode potentiocinétique on fait varier le potentiel appliqué au métal à étudier et on enregistre l'intensité du courant qui circule entre le métal et une contre électrode. La fig. (1.4) [4] représente le schéma d'un montage potentiocinétique . On distingue généralement deux types de courbes de polarisation selon que le métal soit passivable où non (voir figure 1.5 et 1.6) .

Les courbes de polarisation nous permet d'obtenir un nombre intéressant de renseignements concernant le comportement d'un métal plongé dans un réactif donnée, en particulier son aptitude à la corrosion où à la passivation . D'autre part on remarque que la forme de ces courbes est sensibles à un certain nombre de facteur comme l'état de surface, l'agitation de la solution , la présence d'impureté dans le réactif, la vitesse de balayage des potentiels..... ect [5] .

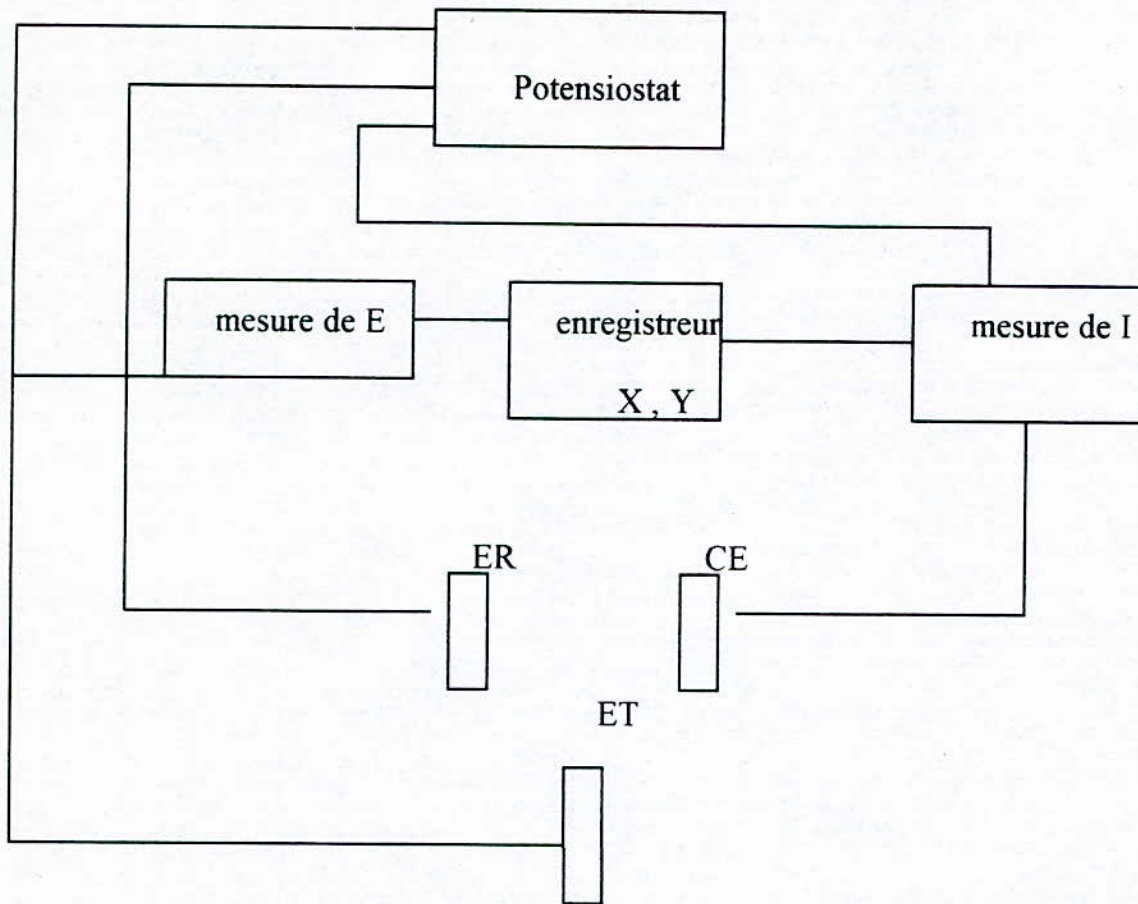


Fig. 1.4 Représentation Schématique d'un montage potentiocinétique [4].

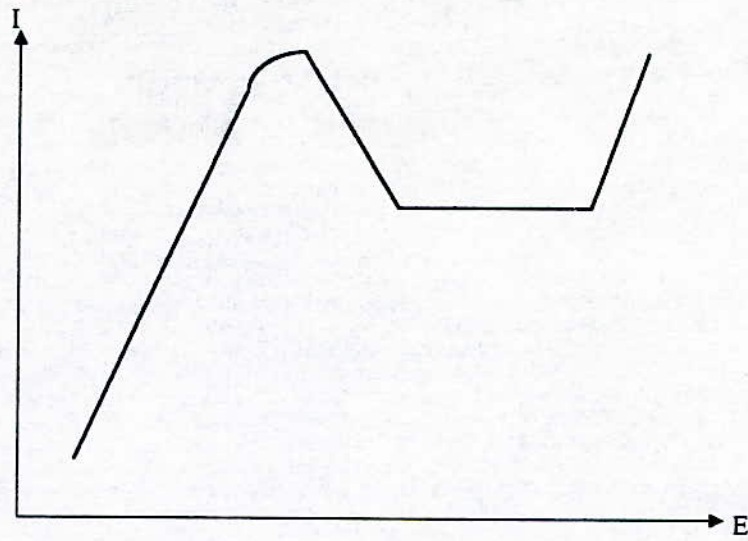


Fig . 1.5. courbe intensité- potentiel pour un métal passivable [5]

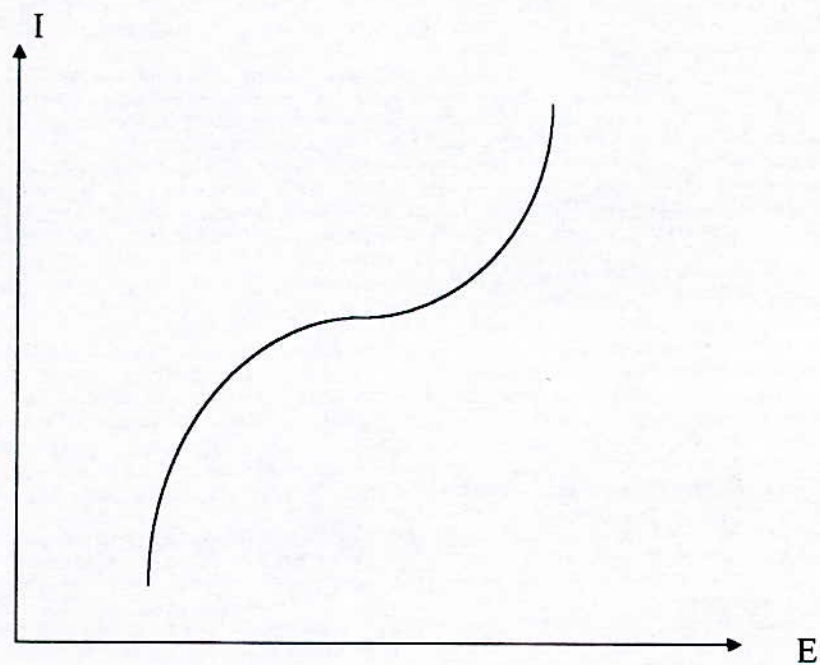


Fig.1.6 . courbe intensité - potentiel pour un métal non passivable [5]

1 - 4 Phénomène de polarisation :

L'évolution du potentiel est toujours telle qu'elle s'oppose au déplacement de l'équilibre et à l'écoulement du courant que celui ci soit d'origine extérieur où galvanique . La différence de pontentiel crée par un courant qui entre où qui sort d'une électrode mesurée en volts s'appelle polarisation . La nature de la polarisation est telle que le déplacement des électrons (loin de l'électrode lors de la polarisation anodique et vers l'électrode lors de la polarisation cathodique) est accomplie de façon plus rapide que les réactions d'électrode [4 , 1] .

1 . 4.1 Causes de la polarisation : [5,6]

Les causes de la polarisation des électrodes peuvent être classées en différentes catégories, polarisation de concentration, polarisation d'activation et polarisation de résistance .

i . Polarisation d'activation :

Elle est dûe aux variations d'énergie libre de l'interface métal- solution liées au passage des atomes du métal à l'état d'ion où inversement . Le transfert d'ions chargés à travers l'interface se trouvera freiné où facilité par la surtension à l'interface suivant son signe relativement au signe de la charge des ions .L'exemple type est celui de la réduction de l'ion d'hydrogène à la cathode :

$H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ - é appelé surtension d'hydrogène . La polarisation d'activation peut se produire aussi lors de la décharge des ions OH^- et s'accompagne d'un dégagement d'oxygène $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^-$.

ⁿ **ii - Polarisation de concentration :**

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ions vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode . L'intensité de courent tend vers une valeur limite très sensible à l'agitation . Elle joue un rôle important dans la dépolarisation par l'oxygène .

iii- Polarisation de résistance :

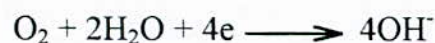
Elle est dûe au film formé à la surface de l'électrode . Ce film peut être solide (oxyde) ou gazeux (hydrogène ou oxygène adsorbé) .L'intensité du courant de corrosion est plus faible puisque le film formé sur l'électrode introduit une résistance supplémentaire au passage du courant . A noter que la polarisation de résistance n'est pas affectée de manière significative par l'agitation .

1 . 4 - 2 Dépolarisation par l'oxygène : [1]

La dépolarisation cathodique par ionisation de l'oxygène (dépolarisation par l'oxygène) à une grande signification dans le mécanisme de la corrosion . La totalité du processus de dépolarisation par l'oxygène peut être divisé en deux étapes :

a- Transport de l'oxygène à la cathode (polarisation de concentration à la cathode) .

b- Occurrence de véritable réaction de dépolarisation cathodique (surtension d'ionisation de l'oxygène) . se présente comme suit :



1 - 5 Phénomène de passivité :

L'étude assez approfondie des phénomènes a suggéré récemment l'opportunité de distinguer les phénomènes de passivation, correspondant à des augmentations des résistances de réactions d'échange ionique entre un métal et une solution à cause de leur séparation par une couche recouvrante et les conditions de passivité dans lesquelles ces résistances sont suffisantes pour réduire la vitesse de ces réactions .

1 -5-1 Théorie de la passivité :

La nature physico - chimique des films passifs n'est pas encore clairement connue. Deux théories principalement ont été établies .La première fait intervenir l'existence d'une couche d'oxygène monoatomique adsorbée, oxydant ou autre substance provenant de l'interaction du métal et de l'oxydant de la solution . L'oxygène ne serait absorbé que par les parties actives du métal .

D'après d'autre variantes de cette théorie, l'oxygène pénètre dans la masse du métal en formant avec le métal une espèce de solution solide . La seconde théorie suppose l'existence d'un film solide . A l'heure actuelle, c'est celle qui semble la plus fondée .

Le premier stade de la passivité serait la formation d'un cation solvaté :



Ensuite, sous l'effet d'une évolution du potentiel il est possible d'obtenir soit un hydroxyde ;



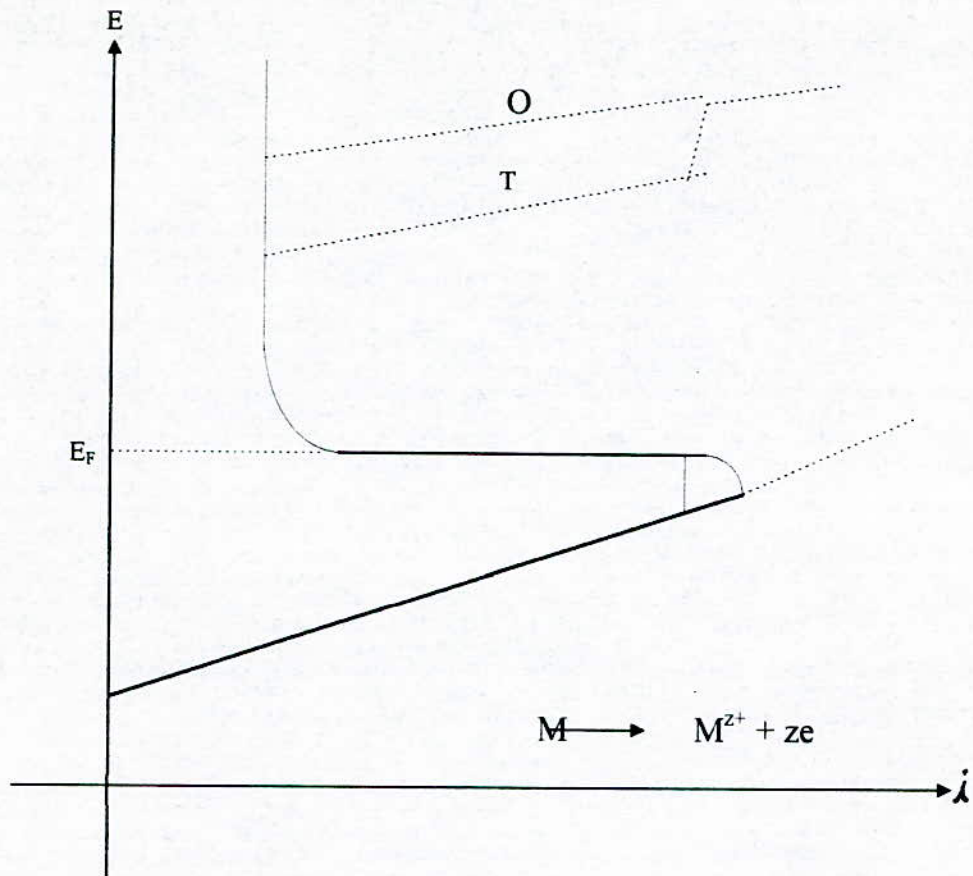
Soit un oxyde :



En réalité, l'analyse détaillé des travaux récemment effectués sur ce sujet semble conduire au modèle général suivant : l'acte initial de la passivité est une adsorption d'ion OH^- provenant de l'eau . Cette adsorption conduit à un composé d'adsorption contenant des ions métalliques qui ont migré [5, 2, 7].

1- 5-2 Effet de la passivité :

La passivité apparaît sur la courbe de polarisation anodique du métal où de l'alliage (fig. 1 . 7) à une certaine valeur de potentiel anodique appelée potentiel de Flade , suite à une chute brutale de l'intensité du courant critique. (densité de courant critique) jusqu'à une valeur i_{passif} (densité de courant passif) qui reste constante même quand le potentiel continue à croître . Ce palier d'intensité est appelé palier de passivation . Plusieurs phénomènes peuvent apparaître durant l'accroissement du potentiel . Soit on assiste à un claquage diélectrique intervenant pour des potentiels pouvant atteindre quelques dizaines de volts (tantale, titane) soit on observe une branche de courbe correspondant au dégagement d'oxygène sur le métal passif (Fe). On peut enfin constater une dissolution du métal à l'état transpassif (chrome, Ni , aciers inoxydables) . Les deux derniers phénomènes peuvent intervenir simultanément et dans certains cas la transpassivité peuvent être suivie d'une repassivation plus ou moins marquée par le dégagement de l'oxygène [2] .



O dégagement d'oxygène E_F : potentiel de passivation(potentiel de Flade)

T: transpassivité

FIG.(1.7) Courbe de polarisation anodique d'un métal passivable [2]

1- 5-3 Techniques utilisées pour l'étude de la passivité :

La faible épaisseur des films passifs ne permet pas leur analyse par les méthodes analytiques classiques, ni par diffraction des rayons X. Les méthodes électrochimiques par exemple les courbes potentiel temps ou intensité - potentiel peuvent fournir des renseignements globaux sur les conditions et la cinétique de formation des couches passives . Il existe deux groupes de techniques d'investigation pour étudier les films passifs. Il s'agit des méthodes ex - situ et in- situ .

i- Méthode ex- situ :

Parmi les techniques ex- situ utilisées pour l'investigation des films passifs, on note la diffraction des électrons et la spectroscopie de photo- électrons . Cette dernière dépend de la sources des photons qui peut être soit un tube à rayon X [on parle alors d'XPS (X-ray- photo électrons) où d'ESCA(électron spectroscopy for chemical analysis), soit une lampe UV [on parle alors d'UPS (ultra- violet photo électron spectroscopy)] .

Les techniques spectroscopiques de photo- électrons peuvent être utilisées pour obtenir des informations concernant la composition chimique du film .

La technique de diffraction des électrons peut fournir des informations sur la structure des films en mesurant des grandeurs telles que les paramètres de maille, le nombre de coordination entre les espèces atomiques [2] .

L'EXAFS, TEMEXELFS et MOSSBAUER sont des techniques qui peuvent être utilisées aussi bien en in- situ qu'en ex- situ,

Les méthodes ex-situ présentent certaines insuffisances telles que la possible recristallisation du film passif sous l'effet du bombardement électronique et une possible déshydratation de la structure des films superficiels en raison de leur retrait du milieu de leur formation [11] .

La diffraction électronique est la technique ex-situ la plus utilisée pour l'étude de la structure des films passifs .Popova (1979) trouva en utilisant le MET une longueur de liaison Al-O de 0,182nm dans les films formés au borate de sodium qui correspond d'après la figure (1.8) à 100 % de coordination tétraédriques . [8,9]

Cette longueur de liaison correspondant à l'intermédiaire entre la longueur de la liaison formée dans la solution de tartrate de sodium et dans la solution de l'acide sulfurique [9].

Il a été constaté que l'hydratation des films formés dans l'Aluminium est liée à l'existence des coordinations tétraédriques . [9]

L'EXEFLS MET constitue une technique idéale pour l'étude des couches d'oxydes très minces. Elle n'a pas un grand avantage pour l'étude des films anodiques épais (100 - 1000 Å) qui peuvent être plus convénients pour l'analyse par l'EXAFS [8] .

La technique EXAFS est employée successivement pour l'étude des films amorphes dont l'épaisseur dépassant 400Å et aussi ne pas choisir les films plus épais qui dépassent 1000Å car on risque de tomber dans des complications microstructurales provenant de la croissance des phases cristallines [9] .

ii- Méthode in-situ :

Les techniques spectroscopiques in-situ les plus utilisées sont l'ellipsométrie la spectroscopie Raman et la spectroscopie à photocourants. Elles sont basées sur la mesure des fréquences optiques et peuvent être utilisées pour la caractérisation des films passifs .

La spectroscopie à photo- courant est complémentaire de la spectroscopie Auger et de la spectroscopie d'ions secondaires dans le domaine d'analyse des films passifs .

L'avantage des méthodes in- situ et la possibilité d'identifier la nature des films et la non destruction de l'analyse . L'inconvénient est d'une part la complexité des dispositifs et d'autre part l'absorption d'une partie du rayonnement par le milieu [2] .

L'oxyde formé dans l'*aluminium* dans la solution de borate est généralement composé de deux couches (fig. 1.9) d'après Dorsey . La couche interne près du métal de base est compact et son épaisseur est directement liée à la tension $V(v)$ appliquée à la cellule d'électrolyse dans un rapport de $14- 17 \text{Å}^\circ/\text{V}$. Il est reconnu que ce rapport décroît avec la diminution de la température de la solution . On désigne souvent cette couche par le nom de couche barrière, il s'agit d'oxyde $\text{Al}_2 \text{O}_3$ anhydre et amorphe.

D'autre part la couche externe est poreuse et croît continuellement même dans la période où le courant est permanent, ce qui est en accord avec la dissolution de l'oxyde dans la base des pores [16,2].

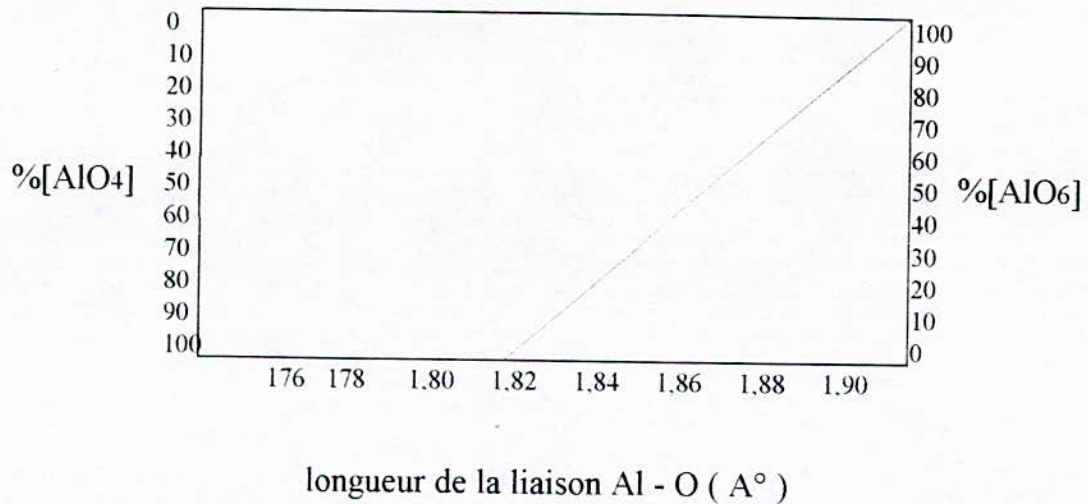


FIG.(1.8) : La relation existante entre les distributions des configurations de liaison de l'octaédrique (AlO_6) et tétraédrique (AlO_4), la longueur moyenne de la liaison pour les oxydes d'aluminium, en supposons les liaisons ioniques [9].

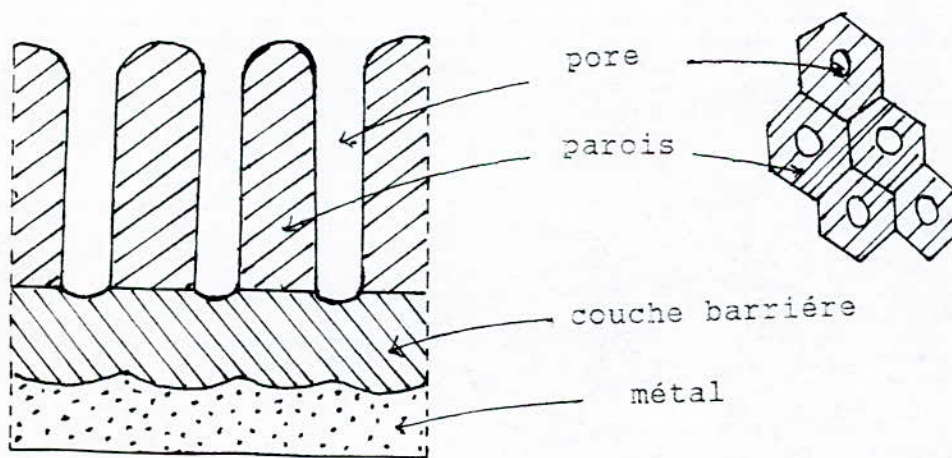


Fig (1.9): coupe schématique de la structure poreuse d'une couche d'oxyde [13]

1-6 But de ce travail :

Le but de ce travail présenté dans ce mémoire consiste en l'étude du comportement électrochimique de l'Aluminium pur dans une solution de borate de Sodium en utilisant les courbes de polarisations. Pour ce faire nous avons structuré notre travail par une étude électrochimique et une étude micrographique. L'étude électrochimique est la plus importante dans notre travail, elle consiste à tracer les courbes de polarisation en prenant en considération l'influence de l'oxygène et la vitesse de balayage du potentiel. Puis l'étude micrographique est basée sur la caractérisation morphologiques des films formés à différentes voltages.

1-7 Plan de ce mémoire :

Le reste de ce mémoire comporte trois chapitres. Le deuxième chapitre consiste en une description détaillée de l'appareillage ainsi que la préparation des électrodes, électrolyte et de la cellule électrochimique.

En troisième chapitre nous présenterons les résultats et l'interprétation de l'étude expérimentale. Le dernier chapitre sera consacré aux conclusions et perspectives.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

2 - 1 Introduction :

Dans cette partie de l'étude expérimentale, nous présenterons en premier lieu les différents composants de la chaîne électrochimique suivie par des tests préliminaires, ensuite nous aborderons l'étude micrographique .

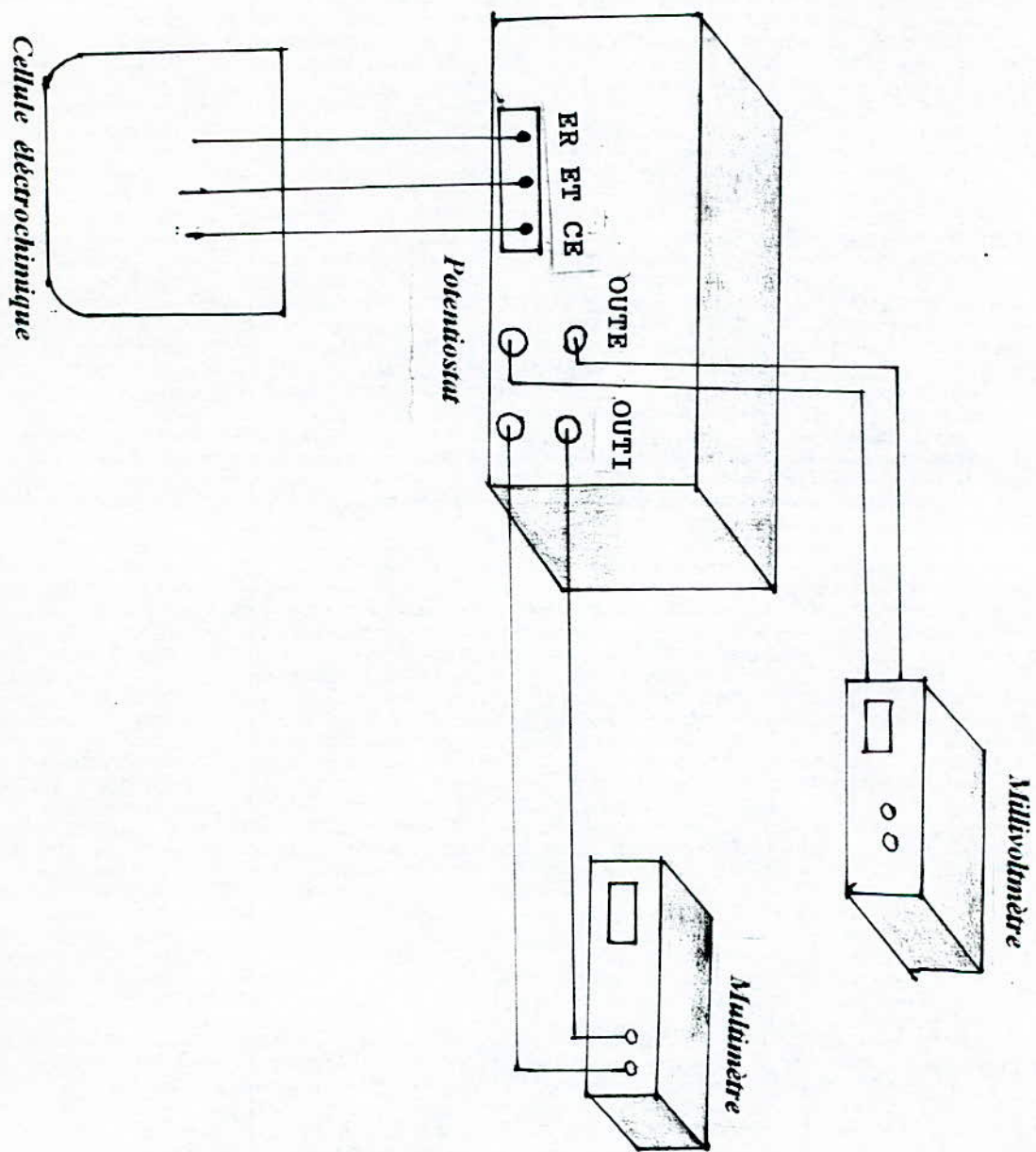
2 - 2 Etude Electrochimique :

Pour tracer les courbes de polarisation $i = f(E)$, on a utilisé la chaîne électrochimique (fig. 2.1) constituée de :

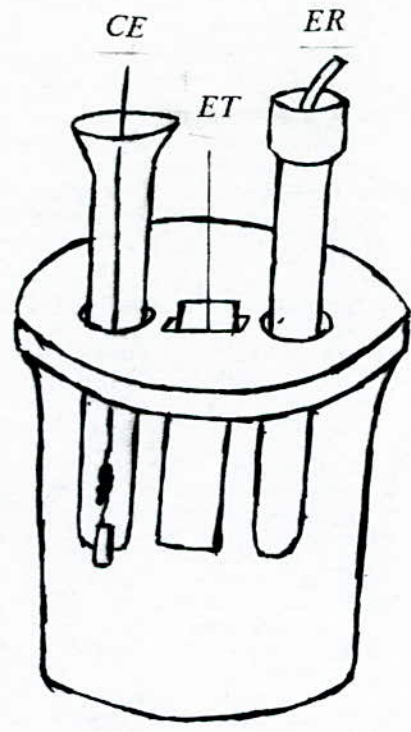
- un potentiostat de type EGG PRINCETON MODEL 362, cet appareil est utilisé dans le cadre du montage potentiocinétique dont on imposera à l'électrode de travail un potentiel qui variera linéairement en fonction du temps avec des vitesses de balayage différentes allant de 0,1 jusqu'à 200mv/s . Ce potentiostat dispose de deux sorties , la première pour l'obtention des potentiels imposés et la seconde pour l'obtention des intensités débitées dans la chaîne électrochimique . Les tensions imposées sont transmises à :

- une cellule électrochimique représenté dans la fig (2.2) est constitué d'un béccher de 250 ml . Celui-ci est obturé par un bouchon hermétique en pléxiglas muni de deux orifices circulaires pour mettre l'électrode de référence du type calomel saturé et de la contre électrode (l'électrode auxiliaire), ainsi qu'une fente pour introduire l'électrode de travail .

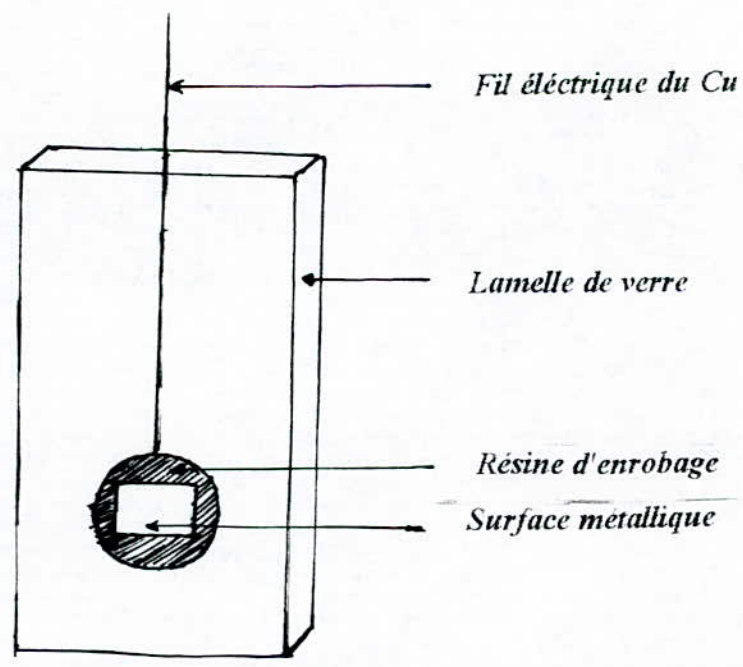
Les valeurs de l'intensité sont acquises grâce à un multimètre déigital du type 3028 BALLONTINE en fonction du potentiel imposé linéairement . Ce dernier est suivi par un millivoltmètre du type tacussel PHN 81 . La lecture des valeurs de l'intensité se fait manuellement à chaque 5mv . A noter que les valeurs du potentiel ont été prises par rapport à une électrode de référence au calomel saturé c'est à dire $E(V/ECS)$.



Fig(2. 1): Représentation schématique de la chaîne électrochimique



Fig(2.2): Représentation schématique de la cellule électrochimique



Fig(2.3): Représentation schématique de l'électrode de travail

2-2-1 Préparation de l'électrolyte :

L'électrolyte employé dans notre travail est une solution tampon de PH 8,4 obtenue à partir du borate de sodium ($\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$) 0,0375 M et de l'acide borique (H_3BO_3) 0,1 M [12] . La vérification du PH de la solution est opérée à l'aide d'un PH mètre de type tacussel PHN 81 et d'une électrode de verre (ECS) . Pour la désaération de la solution on a effectué un barbotage d'azote pendant 30 min .

2-2-2 Matériau étudié :

Le matériaux concerné par cette étude est l'aluminium pur 99,999 % sous forme de feuilles de section 1cm^2 et d'une épaisseur de 2 mm .

2-2-3 Préparation de l'électrode de travail :

L'électrode de travail (fig.2.3) est préparé de la manière suivante :

On attache un fil de cuivre à l'une des deux surfaces de l'échantillon à l'aide d'une soudure par l'étain pour assurer le contact électrique, ensuite on fixe l'échantillon et le fil de cuivre sur une lame en verre à l'aide d'une résine de type QUIK EPOXY STEEL de manière à laisser qu'une surface de 1cm^2 seulement de libre .

La lamelle en verre joue le rôle de support de l'électrode de travail dans la cellule électrochimique décrite précédemment (fig. 2.2)

2-2-4 Tests préliminaires :

a) Test de fiabilité du potentiostat :

Pour réaliser le montage potentiocinétique, il faut vérifier à priori la fiabilité du matériel utilisé, pour cela on a réalisé un test qui consiste à remplacer la cellule électrochimique par une résistance morte ($R = 10^3 \Omega$). On a effectuée un balayage de potentiel de 0,2 à 1,1 V avec une vitesse de 1mv/s, en enregistrant les valeurs de

l'intensité à l'aide du multimètre décrit précédemment, les valeurs sont récapitulées dans le tableau (2.1).

L'allure de la courbe (fig. 2.1) est linéaire avec une pente valant 10^3 ce qui confirme la loi d'ohm $U = RI$. A partir des résultats obtenue dans ce test, on peut dire que notre dispositif est fiable .

E(V)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
$I \cdot 10^4$ (A)	2,06	3,01	4,1	5	6,05	7,03	8,1	9	10,12	11,04

Tableau (2 . 1)

b) Mesure du potentiel libre :

Le tracé des courbes de polarisation nécessite la connaissance du potentiel libre (d'abondan) pour fixer le domaine de balayage, la variation du potentiel en fonction du temps pour les milieux aéré et désaéré, est présentée respectivement par les figures (2.2),(2.3) . Pour le cas du milieu désaéré (fig. 2.2), on remarque qu'au bout de 4 minutes la tension se stabilise à -720 mV. Cependant pour le milieu aéré, la tension se

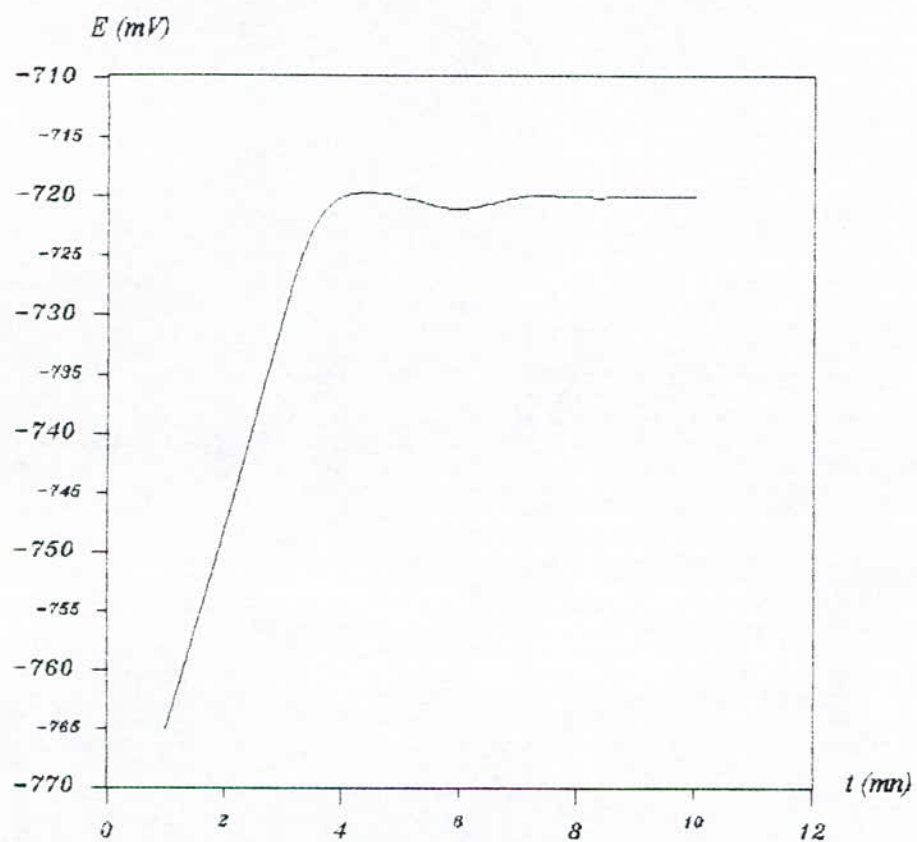


Figure 2.2 Courbe du potentiel libre en milieu désaéré

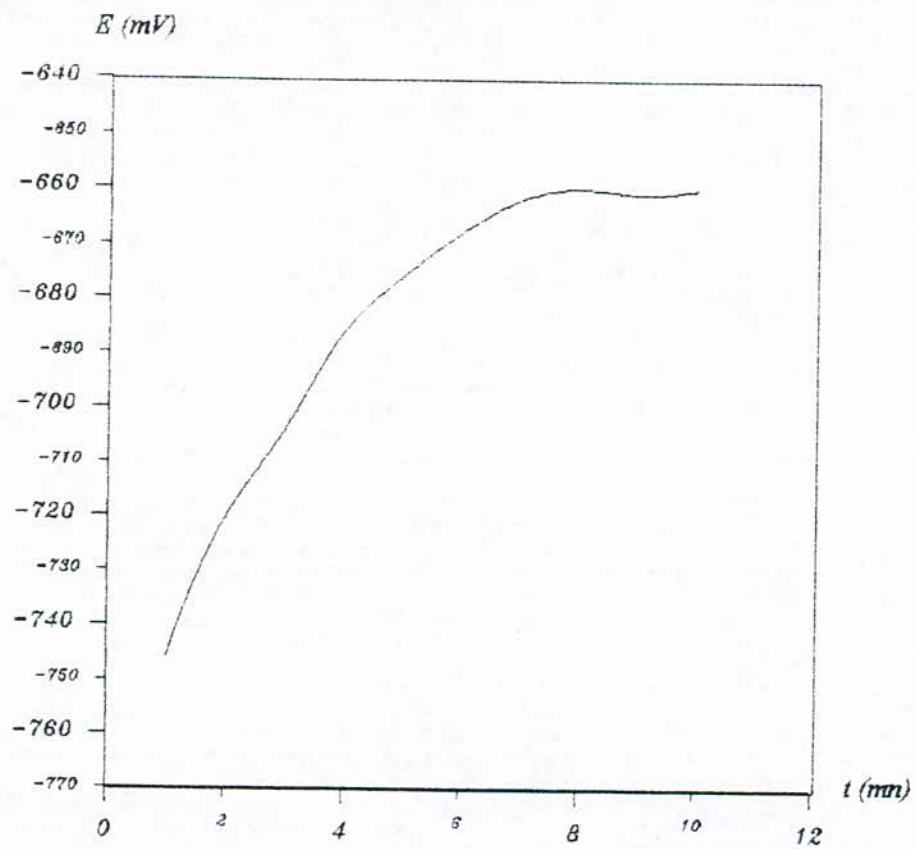


Figure 2.3 Courbe du potentiel libre en milieu aéré

stabilise à -660mv au bout de 8 minutes . La figure. (2.4) présente les courbes du potentiel libre en milieu aéré et désaéré .

c) Choix des vitesses de balayage :

Le tracé des courbes courant- tension est délicat car l'état stationnaire est dans la plupart des cas s'établie lentement . Pour cette raison le choix des vitesses de balayage doit être rigoureux . Afin de satisfaire cette condition on a choisi des vitesses de 0,5 et 1mv/s .

2 - 3 Etude micrographique :

La caractérisation morphologique de la courbe formée dans l'Aluminium pur est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage à des grossissements de 241 964 et 15400 sous une différence de potentiel de 30,2 KV .

Avant de ce lancer dans toute observation, on a prélever deux échantillons de section 1 cm² pour leur faire subir une anodisation à 0,5 et 1,3V respectivement pendant une heure . Ces dernières vont être plongés dans la solution désaérée préparée précédemment à la moitié des deux surface en se servant d'une pince muni d'un fil en cuivre .

Avant d'effectuer le traitement d'anodisation , un polissage de finition a été obtenu pour les deux échantillons . Enfin pour observer ces échantillons on a couvert la surface à l'aide d'une résine conductrice d'argent, on laissant seulement une petite plage pour faire l'observation . Cette opération est nécessaire pour éviter à la surface de ce charger lors de la manipulation car l'oxyde d'aluminium est un matériu isolant .

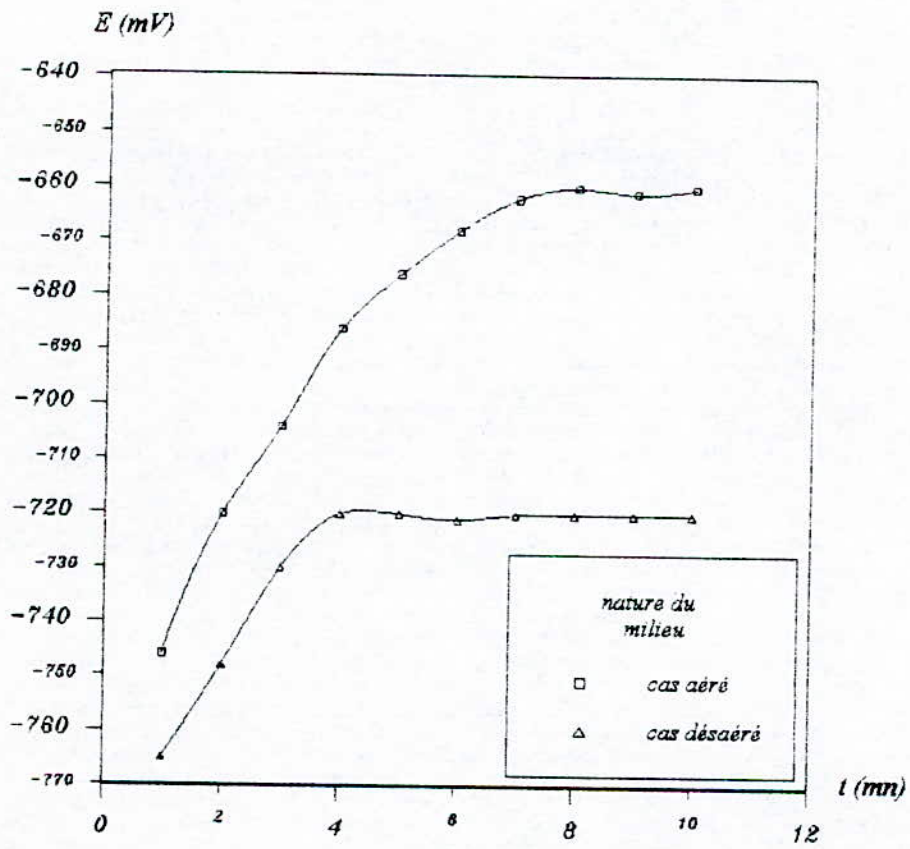


Figure 2.4 Courbe du potentiel libre en milieu aéré et désaéré

CHAPITRE 4

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3-1 Introduction :

Dans ce chapitre, on présentera les résultats de l'étude électrochimique ainsi que ceux se rapportant à l'étude micrographique.

3-2 Etude Electrochimique :

Dans l'étude électrochimique on met en évidence l'influence de l'oxygène en présentant séparément les résultats de l'étude en milieu désaéré et ceux obtenue en milieu aérée, et l'effet de la vitesse de balayage.

3-2-1 Influence de l'oxygène :

i- Milieu désaéré :

La courbe de polarisation anodique potentiocinétique obtenue est représentée sur la figure (3.1). On remarque qu'il existe quatres régions distinctes.

La première comprise entre -1,5 v et -0,45 v correspondant à une zone de dissolution active où l'Aluminium passe en solution sous forme d'ions Al^{+3} . Dans cette zone un dégagement d'hydrogène est observé au niveau de la cathode pour les densité de courants cathodiques, et surtout on note un fort dégagement d'hydrogène pour les plus basses tensions correspondant aux valeurs les plus cathodiques des densités de courants. La valeur de la densité de courant continue a augmenter jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondant à $3 \mu A/cm^2$. Cette valeur particulière correspond théoriquement à la densité de courant critique i_c . De -0,45v jusqu'à -0,325v, on remarque une chute brutale de la densité de courant jusqu'a atteindre une valeur stationnaire d'environ $0,5 \mu A/cm^2$ correspondant à la densité de courant de passivation. Ce courant est appelé i_p pour lequel la dissolution du métal est arrêtée et remplacée par la formation d'un film passif. Ce palier de passivation s'étend de -0,325 à 0,900v.

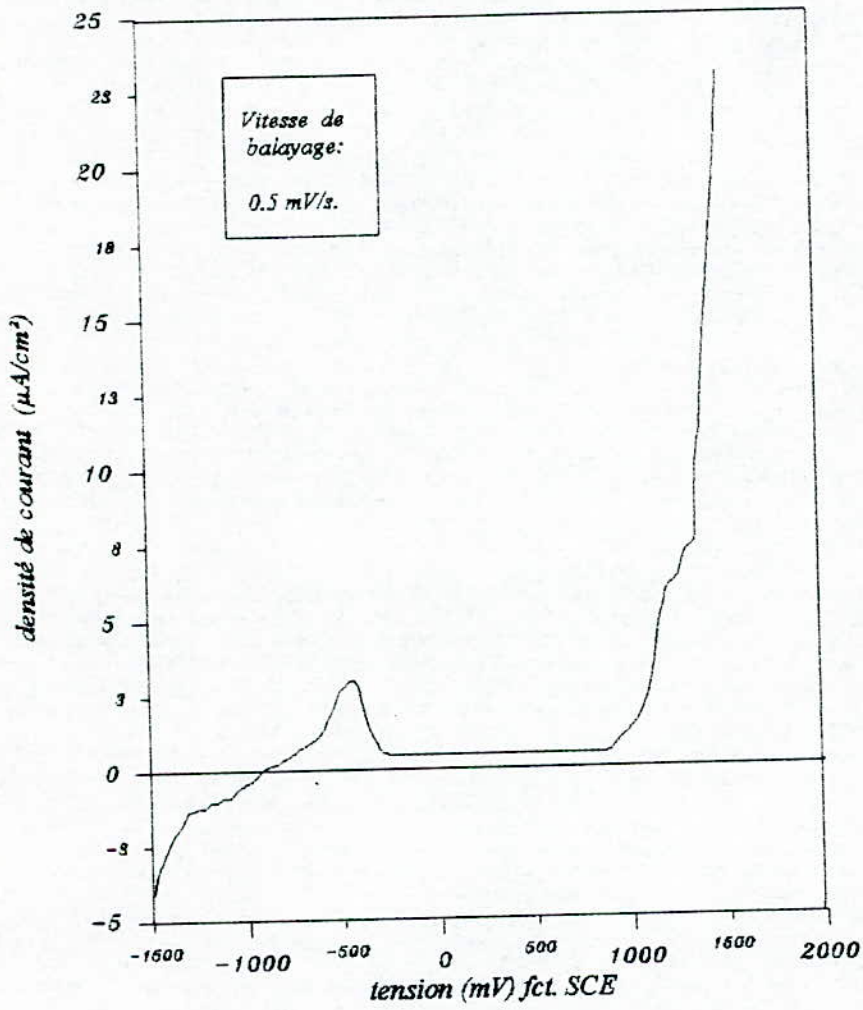
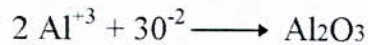


Figure 3.1 Courbe de polarisation de l'Aluminium pur dans une solution de borate désaérée.

La nature du film anodique qui se forme sur l'aluminium préparé différemment a été étudié par EL- MASHRI et J.Forty [10]. Les résultats de cette étude ont conduit à la proposition d'un modèle de la structure de l'alumine amorphe qui est constitué des phases α -Al₂O₃ et γ -Al₂O₃ selon le mode de préparation. La formation de cette couche anhydre Al₂O₃ isolante est obtenue par combinaison de l'oxygène avec le métal suivant la réaction :



Puisque la densité de courant se stabilise à une valeur très petite, on peut dire que cette couche a un caractère isolant. La croissance de ce film dépendra de la valeur du champ électrique appliqué à travers cette couche. Ceci permettra ou pas la diffusion des ions Al⁺³ vers la solution et pour qu'il y ait une diffusion il faut que l'énergie électrostatique soit supérieure à l'énergie de barrière imposée par la couche isolante. Au delà de 0,900V, on remarque une zone où la densité de courant croît rapidement. Cette région est généralement connue sous le nom de domaine de transpassivation, où on constate un dégagement d'oxygène. En augmentant le potentiel, la nature du film formé devient plus proche que celle des films étudiés par EL MASHRI et FORTY [10]. D'après TAKA HASHI et NAGAYAMA [16], les couches d'oxydes formées peuvent contenir des ions de polyborate B₃O₃(OH)₄⁻ et B₅O₅(OH)₄²⁻ en formant un complexe avec l'Aluminium.

ii - Milieu aéré :

La courbe en pointillés représentée dans la fig (3.2) est la courbe de polarisation de l'Aluminium en milieu aéré. On constate dans ce cas que la présence d'oxygène dans la solution entraîne la disparition du pic d'activité et que la densité de courant de passivation est de 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle qu'on a trouvée dans le désaéré représentée par la courbe en trait continu. A partir de la figure (3.2), on voit qu'il faut probablement un temps légèrement plus élevée pour la formation du film passif dans le cas du milieu désaéré par rapport au milieu aéré. La zone de dissolution active est presque la même

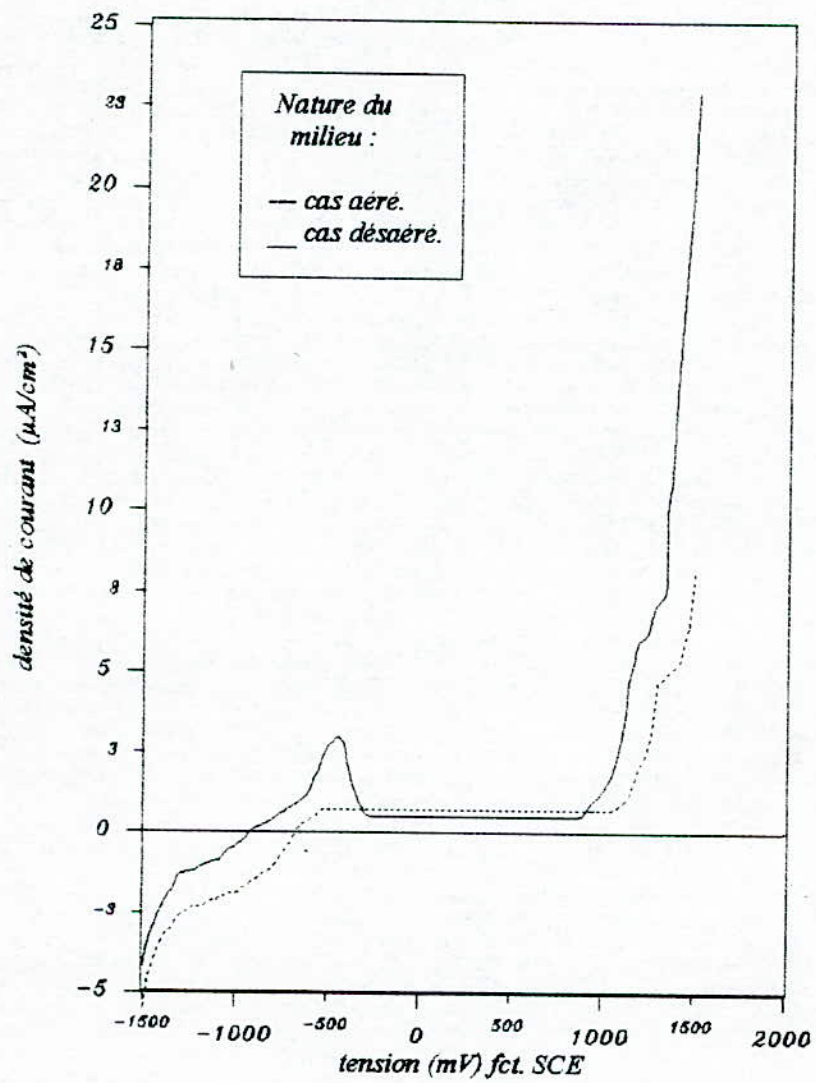
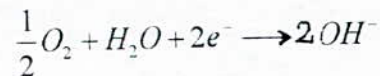


Figure 3.2 Courbe de polarisation de l'Aluminium pur dans une solution de borate aérée et désaérée

dans les deux cas avec une légère augmentation des vitesses de réactions cathodiques dans le cas du milieu aéré. On remarque aussi pour le milieu désaéré que la zone de transpassivation commence à une valeur de potentiel inférieure que celui du milieu aéré. Ceci montre clairement que l'oxygène dissous apporte des modifications au milieu. On peut dire que l'oxygène joue deux rôles. Le premier est celui d'un stimulateur de corrosion en ce qu'il est un dépolarisant énergétique qui augmente la vitesse des réactions cathodiques et augmente la vitesse de corrosion. Le second rôle est en même temps, il est inhibiteur de corrosion, en ce qu'il renforce les couches protectrices recouvrant le métal [7]. La réaction de dépolarisation cathodique due à l'ionisation de l'oxygène donne des ions OH^- suivant la réaction :



D'où la possibilité de formation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans couche passive.

3-2-2 Effet de la vitesse de balayage :

En examinant la figure (3.3) illustrant les courbes de polarisation de l'Aluminium pur en milieu aéré avec deux vitesses de balayage qui sont respectivement 0,5 et 1 mv/s. On constate une grande similitude entre les comportements électrochimiques avec un léger déplacement du pic d'activité vers les potentiels négatifs et que les valeurs de la densité de courant critique i_c et la densité de courant de passivation i_p sont déplacées vers des valeurs plus élevées dans le cas où la vitesse de balayage est égale à 1mv/s.

3-3 Etude micrographique :

Les observations que nous avons effectuées au microscope électronique à balayage (M.E.B) pour les échantillons anodisés à 0,5 et 1,3v pendant une heure, nous a permis de tirer les constatations suivantes :

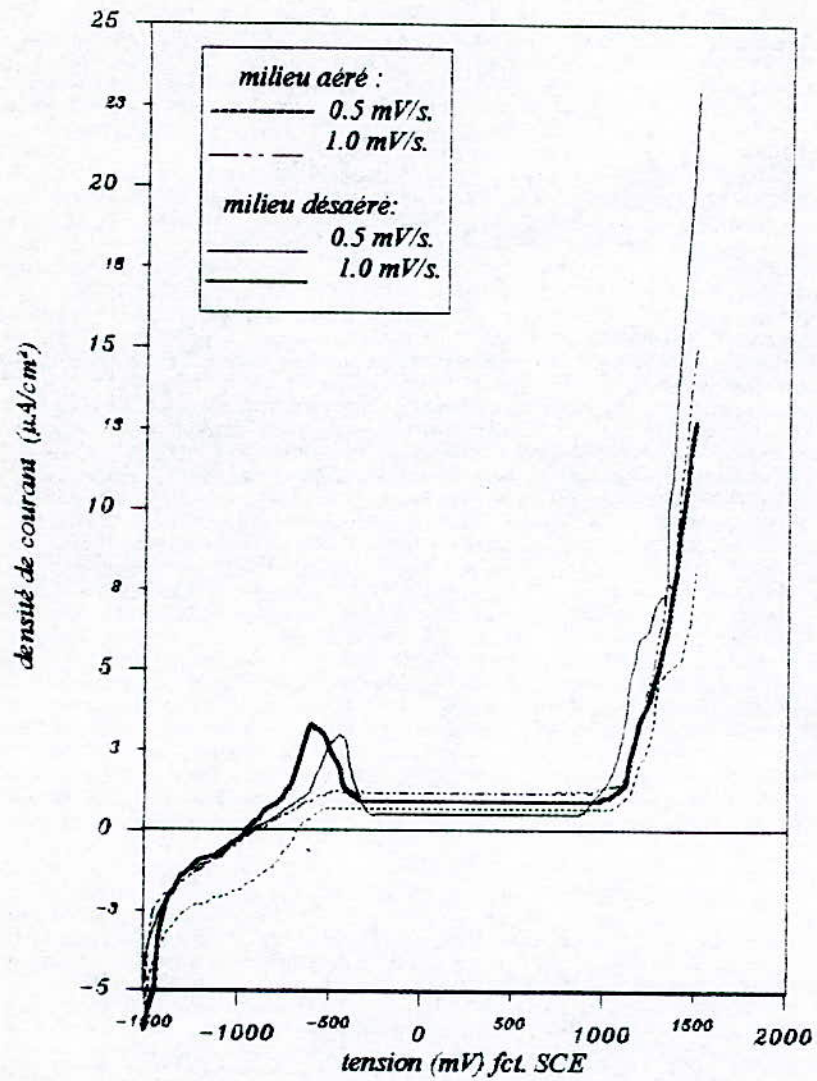


Figure 3.3 Courbes de polarisation de l'Aluminium pur dans une solution de borate aérée et désaérée

Les micrographies présentées dans les figures (3-4), (3-5), (3-6), (3-7), (3-8), (3-9) montrent clairement que les parties traitées des échantillons anodisés à différents voltages, sont différentes des parties non traitées ceci nous confirme la formation de la couche d'oxyde anodique au niveau des parties traitées. En prenant la figure (3-4) illustrant à grossissement moyen la partie traitée de l'échantillon anodisé à 0,5v pendant une heure, sachant que cette valeur du potentiel est prise dans la figure (3.1). On constate qu'elle montre un facié de surface qui contient des aiguilles ou des rayures suivant des orientations aléatoires, ceci est probablement due à l'effet du polissage pendant la préparation de l'échantillon.

Dans les figures (3.6), (3.8) illustrant respectivement à grossissement moyen et fort la partie traitée de l'échantillon anodisé à 1,3v sachant que cette valeur du potentiel est prise dans la zone de transpassivation où on constate une élévation de la densité de courant avec un dégagement d'oxygène, montrent une surface en facié de rayures alternées différemment. Dans cette partie on voit que la couleur sombre est la plus dominante par comparaison avec les figures (3.7), (3.5) montrant les parties non traitées.

Cette couleur peut être indicatrice de la présence des espèces complexes absorbées à la surface qui peuvent être probablement des ions de polyborate $B_3O_3(OH)_4^-$ et $B_4O_3(OH)_4^{2-}$ [16].

En faisant la comparaison entre les oxyde formés pour les deux valeurs du voltage, on constate qu'il y a une grande similitude dans les couches formées, sachant que les aiguilles alternées dans la morphologie de l'oxyde est due au mode de préparation des échantillons. De point de vue porosité observés par EL MASHRI et J. Forty [9,10] et Takahashi [16], aucune évidence ne se présente dans les micrographies que nous avons effectuées.

Pour la bonne caractérisation de ces films, il est souhaitable pour avoir des informations plus poussées de la couche formée dans la solution de borate de sodium, de faire des micrographies au microscope à haute résolution dépassant le grossissement 10^6 , après

avoir fait une préparation spéciale pour les échantillons anodisés d'après les références citées dans la bibliographie [9,10,14,16].



*Fig (3.4): Partie traitée de l'échantillon anodisé à 0,5 V
(Grossissement moyen)*



*Fig (3.5): Partie non traitée de l'échantillon anodisé à 0,5 V
(Grossissement moyen)*



Fig (3.6): Partie traitée de l'échantillon anodisé à 1.3 V
(Grossissement moyen)



Fig (3.7): Partie non traitée de l'échantillon anodisé à 1.3 V
(Grossissement moyen)



*Fig (3.8): Partie traitée de l'échantillon anodisé à 1,3 V
(Fort grossissement)*



*Fig (3.9): Partie non traitée de l'échantillon anodisé à 1,3 V
(Fort grossissement)*

CHAPITRE 4

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les courbes de polarisation obtenue en milieu désaéré et aéré représente une approche nouvelle pour l'étude du comportement électro-chimique de l'aluminium dans une solution au borate de sodium (PH8,4).

Ces courbes nous montrent l'influence de l'oxygène dissous et ceci en passant du milieu désaéré en milieu aéré. Il s'agit essentiellement de la disparition du pic d'activité et de l'élévation de la densité de courant.

Pour les vitesses de balayage qu'on a choisi, montrent qu'il n'y a pas une grande différence dans le comportement électro-chimique.

Les résultats obtenus dans l'étude micrographique sont quasiment différents des résultats obtenus par les études faites récemment par El Mashri et Forty [9,10] et Takahashi [16] qui représentent des films poreux dans ces types de solution.

Dans une perspective d'une étude ultérieure, on peut dire qu'avec une bonne préparation de la surface des échantillons et avec des observations à haute résolution allons à l'ordre du nanomètre d'étudier la morphologie de cette couche qui est probablement différente de celle obtenue par El Mashri et Forty. En plus en formant des couches d'oxyde plus épaisse, on peut étudier la micro-dureté et la force d'adhérence au métal. Enfin, notre souhait est de pouvoir réaliser une analyse thermogravimétrique pour la mesure du poids de la couche et aussi les mesures de l'épaisseur formées et cela en prenant des photos par des microscopes électroniques à haute résolution.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - N.D TOMASHOV, Théory of corrosion and protection of métal, the science of corrosion, édition 1967.
- 2 - Techniques de l'ingénieur M 1630, M152, M150, P2698, 2605
- 3- M. POURBAIX, atlas d'équilibre électrochimique, Gauthier - Villars, édition 1963.
- 4 - I.N.S.A, La lutte contre la corrosion et l'usure des dépôts chimiques en phases gazeuses, Masson 1970.
- 5 - J.BENARD, Métallurgie générale, Masson, édition 1984
- 6 - H. UHLIG, Corrosion and corrosion control, an introduction to corrosion science and Engeneering, John Wiley et SONS, édition 1985.
- 7 - K. AKIMOV, théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux, du nord, édition 1957.
- 8- A.J BOURDILLON, Application of TEM extended électron energyloss fine structure to the study of aluminium oxide films PHILOSOPHICAL MAGASINE, A 1984, Vol 49, NO3, 341- 352
- 9 - S.M EI MASHRI, RG-JONES and A.J. Forty, an electron-Yield EXAFS Study of anodic-oxide and hydrated-oxide films on pure aluminium. PHILOSOPHICAL MAGASINE A, 1983, Vol 48 N° 5 665-683
- 10 - S.M.EL- MASHRI and A.J FORTY, The structure of amorphous alumina, Inst Phys Conf ser N° 61, chapter 8, paper prese,ted et EMAG, combridge, 7 10 September 1981.
- 11- M.KERKAR and J.ROBINSON, Faraday Discuss Chem.Soc, 1990, vol 89, P337 to 347.
- 12- S. MARK WILHEM et NORMAN Hacker, J. Electrochim. S. 1981, vol 1668, p128.
- 13- GALVANO ORGANO Traitement de surface Mai/81/516 page 502.

- 14- W.C Moshier G.D . DAVIS and J.S AHEARN, the corrosion and passivity of aluminium exposed to dilute sodium sulfate solutions, corrosion science, vol 27, n° 8, p785-801, 1987.
- 15- Y. XH, G.E Thompson, G.C WOOD and B. BETHUNE, ANION incorporation and migration during barrier-film formation on aluminium, corrosion science, vol 27, N°1, pp83-102, 1987.
- 16- H. TAKAHASHI and M. MAGAYAMA, Electrochemical behaviour in a neutral borate solution, Electrochimical Acta. 1978 vol 23 pp279-286.