



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département génie de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de
l'Environnement

Etude du comportement électrochimique d'un alliage d'aluminium Al6061 à différentes températures

ABDEDDAIM Mohammed Reda & BENDALIBRAHAM Abdeldjalil

Sous la direction de : Promotrice Mme .S. AROUA

MCB à l'ENP

Présenté le 21/10/2020

Composition du Jury :

Président	M.A.MAZIGHI	MAA	ENP
Promotrice	Mme .S. AROUA	MCB	ENP
Co-promoteur	M .K.CHERAITIA	MCB	AMC/DPHB
Examinateur	M .A.LOUNIS	Professeur	USTHB
Examinateur	M .Y. KERCHICH	MCA	ENP

ENP 2020



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département génie de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de
l'Environnement

Etude du comportement électrochimique d'un alliage d'aluminium Al6061 à différentes températures

ABDEDDAIM Mohammed Reda & BENDALIBRAHAM Abdeldjalil

Sous la direction de : Promotrice Mme .S. AROUA

MCB à l'ENP

Présenté le 21/10/2020

Composition du Jury :

Président	M.A.MAZIGHI	MAA	ENP
Promotrice	Mme .S. AROUA	MCB	ENP
Co-promoteur	M .K.CHERAITIA	MCB	AMC/DPHB
Examinateur	M .A.LOUNIS	professeur	USTHB
Examinateur	M .Y. KERCHICH	MCA	ENP

ENP 2020

DEDICACE

MA TRES CHERE MERE

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences.

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne serai point te remercier comme il se doit. Ta bienveillance me guide et ta présence à mes coté a toujours été source de force pour affronter les différents obstacles.

A MON TRES CHER PERE

Pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi de part sa rigueur et son perfectionnisme. Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'accompagner. Je vous remercie chaleureusement pour votre disponibilité, pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis en toute liberté d'orienter mon étude comme je le souhaitais. Que ce travail traduit ma gratitude.

A mes très chères sœurs HOUDA, FATIMA et MARIEM pour leur appui et leur encouragement

Aussi, je voudrais exprimer mon immense gratitude à tous ceux qui ont d'une manière ou d'une autre contribué à l'élaboration de ces travaux et qui ont su m'apporter leur soutien.

Reda

DEDICACE

A MA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A MON TRES CHER PERE

De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. En témoignage de brut d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières. Pourriez-vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts. En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A mon cher frère Karim pour son encouragement permanent, et leur soutien moral.

A mes très chères sœurs, Wafaa et Dalal pour leur appui et leur encouragement.

A tous mes amis, et camarades en témoignages de mes plus profondes amitiés et ma sincère sympathie. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Abdeldjalil

REMERCIEMENT

Tout d'abord louange à dieu tout puissant qui nous a donné toutes les capacités physiques et morales pour la réalisation du présent travail.

Nous le remercions également, car il nous a permis de rencontrer tout au long de notre parcours, un grand nombre de personnes douées d'intelligence et de gentillesse

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire de génie mécanique d'USTHB sous la direction du maître de conférences au laboratoire des sciences et génie des matériaux monsieur **K.CHERAITIA**.

Nous tenons vivement à remercier notre promotrice **Mme.S.AROUA** à qui nous éprouvons toute notre gratitude de nous avoir permis de réaliser ce travail, de nous avoir encadrés durant cette période de stage et nous avoir toujours soutenues, pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience et pour ses directives judicieuses tout au long de ce travail.

Notre reconnaissance va à l'égard du professeur **M .A.MAZIGHI**, pour avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Nos remerciements vont également au professeur **A.LOUNIS** pour son attention, ces conseils fructueux et pour avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nous tenons aussi à remercier **M.Y.KERCHICH** d'avoir accepté d'examiner le travail.

Nous remercions aussi respectueusement tous les enseignants du département Génie de l'environnement.

Enfin, nos derniers remerciements iront tout simplement à nos amis et à nos familles, qui même si c'est parfois de loin, nous ont toujours soutenues et nous ont permis d'arriver là où nous sommes aujourd'hui !

A Tous

Un Grand Merci.

ملخص

في هذا العمل درسنا تآكل سبيكة الألومنيوم Al 6061 في ماء نقي في درجة حرارة مختلفة (21 درجة مئوية ، 45 درجة مئوية ، 90 درجة مئوية) بالطرق الكهروكيميائية. الهدف هو تحديد المعلومات التي تميز التآكل (الجهد الكهربي للتآكل E_{corr}، شدة التآكل I_{corr} وسرعة التآكل) باستخدام طرق ثابتة (الإمكانات الحرة بدلالة الوقت، منحني الاستقطاب) وفهم الظواهر التي تحدث عند واجهة القطب الكهربي بالطريقة غير الثابتة (التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية). من أجل نمذجة العمليات المختلفة التي تحدث عن طريق الدارات الكهربية المكافئة باستخدام برنامج ZView.

الكلمات الرئيسية: الجهد الكهربي للتآكل، شدة التآكل، سرعة التآكل، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، الإمكانات الحرة بدلالة الوقت، منحني الاستقطاب

Abstract:

In this project, we studied the corrosion of the aluminum alloy Al 6061 in extra pure water at different temperatures (21°C, 45°C and 90°C) by electrochemical methods. The goal is to determine the parameters that characterize the corrosion (corrosion potential E_{corr}, corrosion current I_{corr} and corrosion rate) using stationary methods (open circuit potential, polarization curve) and to understand the phenomena which occur at the electrode-electrolyte interface by the non-stationary method (electrochemical impedance spectroscopy) in order to model the different processes taking place at the interface by equivalent circuits with the Zview software.

Key words: Al 6061, aluminum 6000, corrosion potential, corrosion current, corrosion rate, electrochemical impedance spectroscopy, open circuit potential, polarization curve.

Résumé:

Dans ce travail nous avons étudié la corrosion de l'alliage de l'aluminium Al 6061 dans l'eau extra pure à différentes températures (21°C, 45°C et 90°C) par des méthodes électrochimiques. Le but est de déterminer les paramètres qui caractérisent la corrosion (potentiel de corrosion E_{corr}, le courant de corrosion I_{corr} et la vitesse de corrosion) en utilisant les méthodes stationnaires (le potentiel libre en fonction du temps, la courbe de polarisation) et de comprendre les phénomènes qui se passent à l'interface électrode-électrolyte par la méthode non stationnaire (la spectroscopie d'impédance électrochimique) afin de modéliser les différents processus qui s'y déroulent par des circuits équivalents avec le logiciel ZView.

Mots-clés : Al 6061, aluminium série 6000, potentiel de corrosion, le courant de corrosion, la vitesse de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique, le potentiel libre, la courbe de polarisation.

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Introduction générale----- 16

Chapitre I: Généralités sur l'aluminium

I.1 L'aluminium et ses alliages----- 19

I.1.1 Historique----- 19

I.1.2 L'aluminium et ces propriétés----- 20

I.1.3 Les alliages d'aluminium ----- 21

I.1.3.1 Les séries d'aluminium----- 22

I.1.3.2 Propriétés générales des alliages d'aluminium----- 23

I.2 Aluminium série 6000 ----- 25

I.2.1 Les éléments d'addition----- 26

I.2.1.1 Magnésium ----- 26

I.2.1.2 Silicium ----- 26

I.2.2 Les deux types d'alliage série 6000 ----- 27

I.2.2.1 Alliages du type A-GS----- 27

I.2.2.2 Alliages du type A-SG----- 27

I.3 La corrosion ----- 27

I.3.1 Définition de la corrosion ----- 27

I.3.2 La corrosion de l'aluminium ----- 28

I.3.2.1 Diagramme de Pourbaix ----- 29

I.3.2.2 Le rapport de Pilling–Bedworth----- 30

I.3.2.3 Les diverses formes de corrosion des alliages d'aluminium----- 31

Chapitre II: Aspect Electrochimique

II.1 Introduction	36
II.2 Notions de potentiel	36
II.2.1 Loi de Nernst	36
II.2.2 Potentiel d'équilibre	38
II.2.3 Potentiel de dissolution	38
II.3 Interface électrode/électrolyte	38
II.4 Mécanisme des réactions électrochimiques	40
II.4.1 Le transport de masse	40
II.4.2 Le transfert de charge	40
II.4.3 Les processus d'adsorption ou de désorption	41
II.5 Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion	42
II.5.1 Techniques stationnaires	42
II.5.1.1 Mesure du potentiel à l'abandon (open circuit potentiel)	42
II.5.1.2 Méthode de polarisation potentiodynamique	43
II.5.2 Techniques non-stationnaires	47
II.5.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique	47

Chapitre III: Les circuits électriques équivalents

III.1 Introduction	54
III.2 Eléments de circuits équivalents	54
III.2.1. Résistance de l'électrolyte R_e	54
III.2.2. Résistance de transfert de charge R_{tc}	55
III.2.3. La capacité de double couche C_{dl}	55
III.2.4. Elément de constante de phase (CPE)	55
III.2.5. Impédance de Warburg W	56

III.3 Modèles de circuits équivalents	57
III.3.1. Impédance d'un circuit Résistance - condensateur en série	57
III.3.2. Impédance d'un circuit Résistance-condensateur en parallèle (RC//)	58
III.3.3 Impédance d'un circuit de Randles sans contrôle diffusionnel	59
III.3.4 Impédance d'un circuit de Randles avec contrôle diffusionnel	61

Chapitre IV: Matériaux et techniques expérimentales

IV.1 Introduction	64
IV.2 Matériaux étudiés	64
IV.3 Préparation des échantillons	64
IV.3.1 Enrobage	64
IV.3.2 Le polissage	65
IV.4 Techniques expérimentales	65
IV.4.1 Dispositif expérimental	65
IV.4.2 Étude du comportement électrochimique	67
IV.5 Description du logiciel utilisé	68
IV.5.1 Comment manipuler avec le logiciel ?	69

Chapitre V: Résultats et discussions

V.1 Introduction	76
V.2 Résultats des essais réalisées à 21°C	76
V.2.1 open circuit potentiel à 21°C	76
V.2.2 Représentation de la courbe de polarisation à 21°C	77
V.2.3 Représentation des courbes de l'impédance à 21°C	79
V.3 Résultats des essais réalisées à 45°C	81
V.3.1 open circuit potentiel à 45°C	81
V.3.2 Représentation de la courbe de polarisation à 45°C	82

V.3.3 Représentation des courbes de l'impédance à 45°C-----	84
V.4 Résultats des essais réalisées à 90°C-----	85
V.4.1 open circuit potentiel à 90°C -----	85
V.4.2 Représentation de la courbe de polarisation à 90°C-----	86
V.4.3 Représentation des courbes de l'impédance à 90°C-----	88
Conclusion -----	93
Bibliographie -----	95

Liste des figures

Figure I.1: La variation de la résistance à chaud en fonction de la température	24
Figure I.2: Structure cubique à face centrée de l'aluminium	24
Figure I.4: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau	29
Figure I.5: Schéma de la structure de l'oxyde et le rapport Pilling-Bedworth.....	30
Figure I.6: Schéma explicatif de la corrosion localisée et uniforme	32
Figure I.7: Les types de la corrosion localisée	32
Figure I.8: Classification des métaux en fonction du potentiel	33
Figure II.1: Processus inter faciaux métal/électrolyte.....	41
Figure II.2: Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.	41
Figure II.3: Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps	43
Figure II.4: Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel	46
Figure II.5: Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation	47
Figure II.6: Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	48
Figure II.7: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	49
Figure II.8: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec vecteur d'impédance.	51
Figure II. 9: Diagramme de Bode.....	52
FigureIII.1: Représentation d'une impédance de Warburg de diagramme de Nyquist.....	57
Figure III.2: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.	58
Figure III.3: Diagramme de Bode de l'impédance d'un circuit RC série.....	58
Figure III.4: Circuit RC parallèle	58
Figure III.5: Diagramme d'impédance d'un circuit RC //: (a) représentation dans le plan de Nyquist. (b) dans le plan de Bode	59
Figure III.6: Circuit équivalent de Randles	60
Figure III.7: Impédance d'un circuit Rs en série avec RC parallèle.....	61
Figure III.8: Circuit électrique équivalent avec contrôle diffusionnel et sa représentation dans le plan de Nyquist.....	62
Figure III.9: Contrôle mixte : diffusion+transfert de charge (sans adsorption).....	62

Figure IV.1: Schéma illustratif des échantillons enrobés.....	65
Figure IV.2: Principe du montage à trois électrodes.	66
Figure IV.3: photographie du montage expérimental.....	66
Figure IV.4: l'interface du logiciel ZView.....	68
Figure IV.5: Fenêtre d'insertion des diagrammes.....	69
Figure IV.6: Fenêtre circuits équivalents.	70
Figure IV.7: Fenêtre pour placer les éléments en série ou en parallèle.....	70
Figure IV.8: Choix des éléments constituant le circuit.....	71
Figure IV.9: représentation du circuit avec les paramètres de ses éléments.....	72
Figure IV.10:l'introduction des valeurs arbitraires.....	73
Figure IV.11: Réglage du fitting.....	73
Figure IV.12: Le résultat final de l'ajustement.....	74
Figure V.1: la variation du potentiel libre en fonction du temps à 21°C.....	76
Figure V.2: La Courbe de polarisation et les droites de Tafel à 21°C.....	77
Figure V.3: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 21°C.....	79
Figure V.4: Représentation du circuit électrique équivalent à 21°C.	79
Figure V.5: la simulation des diagrammes d'impédance à 21°C.	80
Figure V.6: la variation du potentiel libre en fonction du temps à 45°C.....	81
Figure V.7: La Courbe de polarisation et les droites de Tafel à 45°C.....	82
Figure V.8: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 45°C.....	84
Figure V.9: Représentation du circuit électrique équivalent à 45°C.	84
Figure V.11: la variation du potentiel libre en fonction du temps à 90°C.....	85
Figure V.12: La Courbe de polarisation et les droites de Tafel à 90°C.....	86
Figure V.13: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 90°C.....	88
Figure V.14: Représentation du circuit électrique équivalent à 90°C.	88
Figure V.15: la simulation des diagrammes d'impédance à 90°C.	89

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés de l'élément Aluminium	20
Tableau I.2: Séries d'aluminium	22
Tableau III.1: Impédances des composants électriques élémentaires	54
Tableau IV.1: Proportion des éléments d'addition de l'alliage Al6061T6.....	64
Tableau IV.2:Les fonctionnalités de la barre des tâches.	69
Tableau V.1: Les paramétrés de corrosion à 20°C.....	78
Tableau V.2: Les paramétrés de corrosion à 45°C.....	83
Tableau V.3 :Les paramétrés de corrosion à 90°C.....	87
Tableau V.4: tableau comparatif regroupant les principaux paramètres du processus de corrosion à différentes températures.....	90
Tableau V.5: les paramètres déterminés à partir de technique non stationnaire (SIE) à différentes températures.....	91

Liste des abréviations et symboles

a_{Ox} : activité des espèces oxydées [mole/L].

a_{Red} : activité des espèces réduites [mole/L].

b_a, b_c : coefficients de Tafel.

C_{dl}, C_{dc} : capacité double couche.

C_{HF} : capacité à haute fréquence.

CPE : Elément de phase constant.

dc, dl: double couche

E° : potentiel (V).

E_{corr} : potentiel de corrosion

E_{eq} : potentiel à l'équilibre.

E_{imp} : potentiel imposé

F : 96500 Coulombs/mole.

f.é.m : la force électro motrice.

ΔG° : Energie libre (cal/mol.).

ΔH° : Enthalpie de formation (cal/mol).

i_0 : Densité de courant échangé ($A.m^{-2}$).

IF : courant faradique (A).

IC. : courant capacitif (A).

K : constante d'équilibre.

L: Inductance.

n : Nombre d'électrons échangés.

Q : une constante ayant pour unité $\Omega^{-1}.m^{-2}.s^\alpha$

R : Constante des gaz parfaits égale à 8,314 J/K.mole.

R_e : Résistance de l'électrolyte.

R_p : Résistance de polarisation.

R_{PB} : Le rapport de Pilling–Bedworth.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

S : surface d'électrode (cm^2).

SIE : Spectrométrie d'impédance électrochimique.

ΔS° : Entropie, (cal/mol.K).

T : Température en Kelvin (K).

$|Z(\omega)|$: module de l'impédance.

$Z_{Im}(\omega)$: partie imaginaire de l'impédance.

$Z_{Re}(\omega)$: partie réelle de l'impédance.

Z_W : impédance de Warburg.

δ : épaisseur du film d'oxyde formé (cm)

ϵ_0 : constante diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{F/cm}$).

ϵ : constante diélectrique de l'oxyde formé.

$\Delta\phi_{\text{abs,él}}$: tension absolue de l'électrode considérée (V).

$\Delta\phi_{\text{abs,Réf}}$: tension absolue de l'électrode de référence (V).

Φ : l'angle de déphasage.

η : surtension (V).

ω : pulsation (rad.s^{-1}).

Introduction générale

Introduction générale

Depuis l'antiquité l'homme a utilisé des matériaux pour qu'il construise son habitat, ses armes et ses outils. Cette capacité de fabriquer des nouveaux matériaux constitue une source de puissance et un avantage social important. Jusqu'à nos jours les métaux font partie de notre vie quotidienne et se retrouvent dans toutes les actions de notre existence : les bâtiments, les voitures les fils électriques, les téléphones portables jusqu'à la canette de boisson. Le métal a toujours été la matière la plus importante et la plus utilisée au cours de l'histoire de l'Homme.

Depuis ces âges l'Homme a continué la découverte de nouveaux métaux et fabrication des alliages. En 1825, il commence la production des formes impure de l'aluminium. De nos jours ce métal est devenu le plus utilisé après le fer grâce à ses propriétés et ses avantages.

En 2018, la production mondiale d'aluminium a atteint 2,05 tonnes par seconde soit 64,336 millions de tonnes par an. Au rythme de la consommation actuelle d'aluminium, les stocks de bauxite (dont l'aluminium est extrait) risquent de s'épuiser d'ici un siècle. Selon le site des statistiques PLANETOSCOPE.

L'aluminium est un excellent matériau d'emballage, en raison de son innocuité, de son imperméabilité et de son opacité aux rayons ultraviolets. Il est surtout utilisé dans la fabrication de profilés laminés : cornières, profils en U, en double T, tubes de sections ronde ou rectangulaire. Une grande quantité d'alliages d'aluminium est dépensée à la fabrication de rivets et de boulons. Dans le bâtiment, l'aluminium présente de nombreux atouts en termes de développement durable :

- sa légèreté permet d'alléger les structures.
- la rigidité et sa facilité de mise en forme permettent des réalisations techniques performantes pour longtemps : profilés à coupure thermique, fenêtres ou menuiseries durablement étanches, garantissant une parfaite isolation thermique et acoustique, intégration aux façades de châssis de panneaux solaires pour la production d'électricité renouvelable, etc.... [1]

Les alliages d'aluminium sont très utilisés pour les pièces de structure. Cependant, ces alliages sont susceptibles, suivant le milieu dans lequel ils se trouvent, d'être affectés par plusieurs types de corrosion localisée, engendrant la dégradation de la pièce et pouvant amener à son retrait ou à sa défaillance.

La corrosion des matériaux entraîne donc un gaspillage de matières premières et d'énergie. Comprendre le comportement des métaux et de leurs alliages vis à vis des différentes formes de corrosion, est une étape essentielle à la connaissance des conditions responsables de la corrosion, et surtout, les mesures préventives pour minimiser, voir éviter les risques de corrosion.

Dans notre travail le suivi de la corrosion est effectué sur l'aluminium Al6061 à différentes températures par des méthodes électrochimiques qui sont basées sur la mesure de potentiel et du courant et peuvent être classées en deux groupes. Les techniques dites stationnaires (mesure du potentiel à l'abandon OCP, potentiodynamique) et d'autres dites non stationnaires (la spectroscopie d'impédance électrochimique) utilisées pour contourner les limitations des techniques stationnaires.

Pour se faire nous avons structuré notre travail sur quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur l'aluminium et ces alliages, suivi par une étude sur la corrosion d'aluminium série 6000.
- Le deuxième chapitre concerne les méthodes de l'électrochimie pour l'étude de la corrosion où nous abordons la cinétique, le courant de corrosion, la résistance de polarisations, la spectroscopie d'impédance électrochimique, les modèles des circuits électriques équivalents.
- Le troisième chapitre décrit l'appareillage, les logiciels utilisés ainsi que les matériaux d'étude.
- Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques et leurs interprétations.

En fin et sur la bases des résultats obtenus, une conclusion pour résumer la totalité de nos expériences.

Chapitre I

Généralités sur l'aluminium

Introduction

Dans ce chapitre nous avons effectué une étude bibliographique sur l'aluminium et ses alliages et la corrosion. Aussi celle de l'alliage de la série 6xxx sur le quel nous avons effectué nos expériences.

I.1 L'aluminium et ses alliages

I.1.1 Historique

En 1807, Humphry Davy (est un physicien et chimiste britannique) suppose l'existence d'un métal avec le sodium et le potassium dans la composition de l'alune (un composé servant à fixer la teinture) qu'il baptise « aluminium ».

Après 14 ans en 1821 Pierre Berthier découvre près des Baux-de-Provence un minerai contenant plus de 50 % d'oxyde d'aluminium. Plus tard, ce minerai rouge auquel on donnera le nom de bauxite, s'imposera comme le principal minerai d'aluminium.

En 1825, Hans Christian Ørsted (chimiste et physicien danois) réussit à produire une forme impure du l'aluminium. En 1827 Friedrich Wöhler (Chimiste allemand) approfondit les travaux d'Ørsted. Il a réussi à isoler l'aluminium par action du potassium sur le chlorure d'aluminium, obtenant une poussière d'aluminium.

Friedrich Wöhler est le premier à mettre en évidence les propriétés chimiques et physiques de cet aluminium.

En 1854 Le chimiste français Henri Sainte-Claire Deville obtient pour la première fois des globules d'aluminium pur par la réduction de chlorure double d'aluminium par le sodium, La production commence en 1860 à Paris puis à Salindres.

I.1.2 L'aluminium et ces propriétés

Tableau I.1: Propriétés de l'élément Aluminium

Symbole	Al
Nom	Aluminium
Numéro atomique	13
Groupe	13
Période	3 ^e période
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Métal pauvre
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 3

L'aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendeleïev. Son nombre atomique est 13, la masse atomique est de 26.28 et la température de fusion est de 660°C. Il se cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille 0.404 nm. Sa masse volumique est 2.7 kg/dm³, son coefficient de dilatation thermique linéaire est de l'ordre de 23.10⁻⁶, son module de Young de 6600 bar. L'aluminium pur possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisants pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales. Il est léger, ductile, résiste à la corrosion et présente une très bonne conductivité thermique et électrique [2].

A la température ambiante, l'aluminium forme très vite une couche d'oxyde Al₂O₃ (alumine), épaisse et adhérente, qui protège le métal. Par contre, ce film d'alumine n'a qu'une résistance chimique limitée. Elle résiste cependant bien dans les solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Par contre, les bases attaquent violemment le métal.

Cette protection peut être améliorée par anodisation : il s'agit d'un traitement qui permet d'obtenir une couche épaisse d'Al₂O₃ mais poreuse, et qui est ensuite colmatée par un traitement à l'eau chaude [3].

I.1.3 Les alliages d'aluminium

Un alliage d'aluminium est une composition chimique où d'autres éléments sont ajoutés à l'aluminium pur afin d'améliorer ses propriétés.

L'aluminium à l'état pur présente de faibles caractéristiques mécaniques rendant impossibles son utilisation dans la construction de structures mécaniques. Cependant, l'ajout d'éléments d'addition et l'application de traitements thermiques provoquent la précipitation de certaines phases dans la matrice d'aluminium. L'alliage est alors généralement plus résistant mais aussi moins ductile que l'aluminium pur. Il existe environ 310 alliages d'aluminium différents.

La faible masse volumique des alliages d'aluminium associée à leurs bonnes caractéristiques mécaniques intéresse l'industrie du transport (ferroviaire, navale, routière, aéronautique). Ainsi actuellement, les alliages Al-Mg-Si filés (série 6000) sont fortement utilisés pour réduire le poids des véhicules et par conséquent faire des économies d'énergie.

La précipitation dans les alliages d'aluminium et le phénomène de durcissement structural sont des exemples types d'une problématique scientifique où l'innovation industrielle, les chercheurs théoriciens, les expérimentateurs et les instruments d'observation et de caractérisation ont progressé ensemble, et progressent encore. Les mécanismes de durcissement structural impliquent un ralentissement du mouvement des dislocations par des objets extrêmement petits. La précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural des alliages d'aluminium.

Le durcissement des alliages d'aluminium par précipitation est caractérisé par la connaissance qualitative de la séquence de précipitation et son influence sur leurs propriétés mécaniques.

La décomposition de solutions solides sursaturées dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) en différentes phases dépend du rapport de Mg / Si, de la concentration de Cu, de la température et de temps de maintien à ces températures [4].

I.1.3.1 Les séries d'aluminium

Le tableau 2 indique les différentes séries d'aluminium et leurs éléments d'alliage principaux.

Tableau I.2: Séries d'aluminium

Série	Désignation	Élément d'alliage principal	Phase principale présente dans l'alliage
Série 1000	1XXX	99% d'aluminium au minimum	/
Série 2000	2XXX	Cuivre (Cu)	Al_2Cu - Al_2CuMg
Série 3000	3XXX	Manganèse (Mn)	Al_6Mn
Série 4000	4XXX	Silicium (Si)	/
Série 5000	5XXX	Magnésium (Mg)	Al_3Mg_2
Série 6000	6XXX	Magnésium (Mg) et Silicium (Si)	Mg_2Si
Série 7000	7XXX	Zinc (Zn)	$MgZn_2$
Série 8000	8XXX	Autres éléments	/
Série 9000	/	Non utilisé	/

Ces alliages apparaissent suivant les deux catégories [3] :

Alliages non trempant : les différents niveaux de résistance sont atteints en agissant sur les phénomènes d'écroutissage et d'adoucissement par recuit ou restauration série 1000, 3000, 5000 ;

Alliages trempant (à durcissement structural) : les différents niveaux de résistance sont atteints en agissant sur les différents paramètres de la trempe structurale : série 2000, 6000, 7000 ;

I.1.3.2 Propriétés générales des alliages d'aluminium

Bien que, en tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus que celle des aciers, ce métal (et les alliages qui en dérivent) arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette position à un ensemble des propriétés qui, dans bien des circonstances, en font un matériau irremplaçable [5]. Parmi celles-ci, citons ce qui suit :

- **Légèreté**

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

- **Conductivité électrique et thermique**

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus pour les lignes à haute tension. Comme le cuivre, l'aluminium a non seulement une bonne conductivité électrique, mais fournit également un pouvoir caloporteur élevé, ce qui explique sa présence dans les dispositifs de refroidissement, par exemple.

- **Résistance à chaud**

La résistance d'aluminium diminue avec l'augmentation de la température mais cette diminution dépend à la composition d'alliage utilisé. À l'exception de la série 2000 qui peut résister jusqu'à 300°C. La résistance à la chaleur de tous les alliages est faible au-delà 100°C. La Figure I.1 montre la variation de la résistance thermique avec la température.

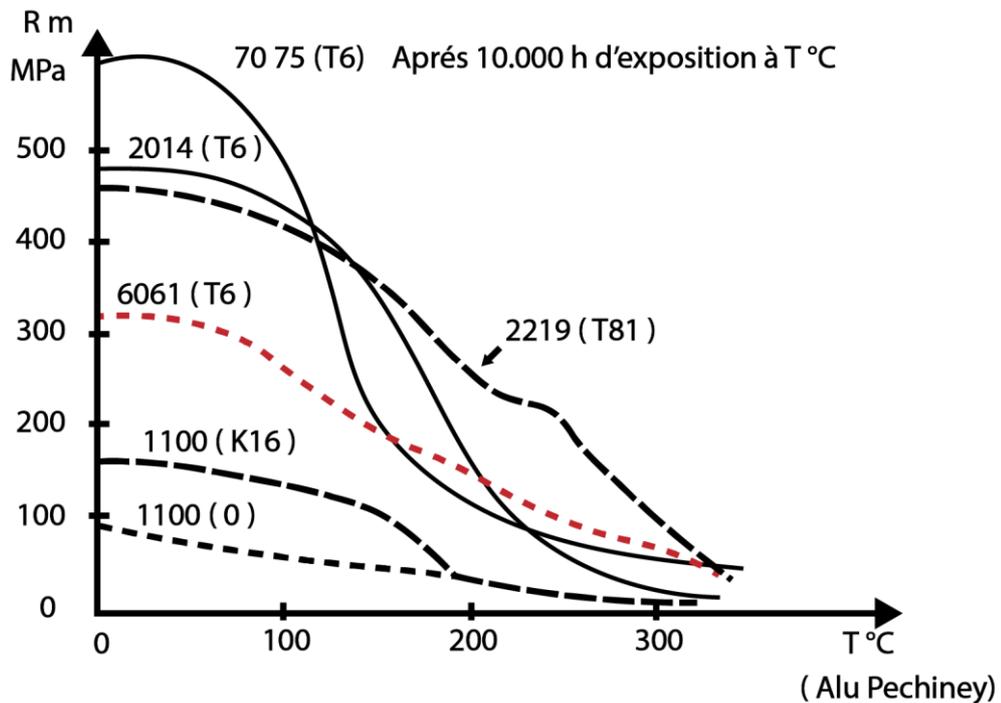


Figure I.1: La variation de la résistance à chaud en fonction de la température [4].

- **Résistance à basses températures**

Grace à la structure cubique à face centré (cfc) (figure I.2) l'aluminium et ses alliages peuvent résister à basses températures d'où leur utilisation en cryogénie.

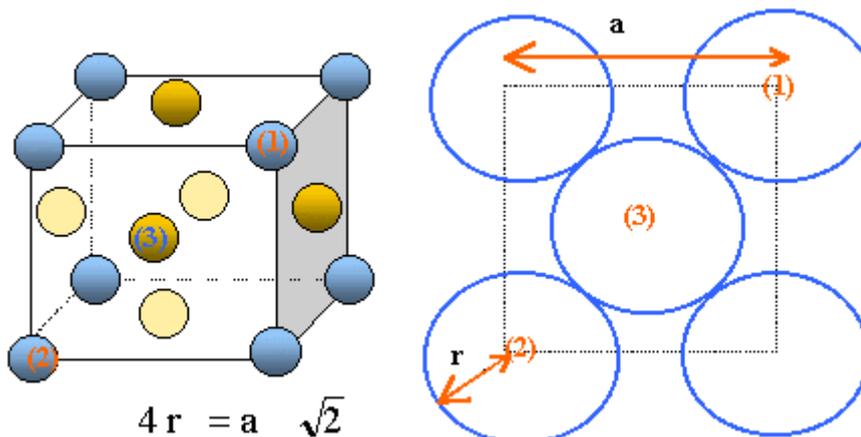


Figure I.2: Structure cubique à face centrée de l'aluminium

- **Résistance à la fatigue**

On détermine la limite d'endurance comme étant le rapport entre la limite à la fatigue à 10^8 en contraintes alternées (traction-compression) et la charge de rupture en traction monotone. Ce rapport sert à caractériser l'endurance en fatigue [6].

- **Résistance à la corrosion**

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

- d'une durée de vie des équipements accrue. Il n'est pas rare en effet de trouver intacts des toitures, des bardages, des équipements de ports de plaisance, des bateaux..., vieux de plusieurs décennies.
- d'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à l'enduction d'une peinture [7].

I.2 Aluminium série 6000

La série 6XXX contient des additions de magnésium et de silicium et parfois un peu de cuivre, de chrome ou de manganèse. Les alliages sont faits pour obtenir les plus grands niveaux de résistance par la précipitation de la phase Mg_2Si [8].

Les alliages de la série 6000 commercialisés sont nombreux : ils se différencient par leurs teneurs en Mg (elle peut varier entre 0,3 et 1,5 %), en Si (elle peut varier de 0,3 à 1,4 %) et par la présence d'additions secondaires (Mn, Cr, Cu, Pb, Bi...). Ils présentent néanmoins les propriétés générales ci-après :

- très bonne aptitude à la déformation à chaud par laminage et surtout par filage et matriçage ;
- bonne aptitude à la mise en forme à froid (par cintrage par exemple) en particulier dans les états recuits (O) et, à un degré moindre, trempé mûri (T4) ;
- caractéristiques moyennes à l'état trempé revenu (T6) ;

- très bonne résistance à la corrosion pouvant être renforcée par des traitements d'anodisation ;
- possibilité d'obtenir de beaux états de surface dès la sortie de la presse à filer, états de surface qui peuvent être améliorés par brillantage et anodisation ;
- bonne aptitude au soudage ;
- bon comportement aux basses ou très basses températures mais résistance à chaud limitée à partir de 150 à 200 °C suivant la durée du maintien à chaud (par exemple, 150 °C pour une durée supérieure à 10 000 h, 175 °C pour une durée d'une centaine d'heures, 200 °C pour une durée de quelques heures) [9].

I.2.1 Les éléments d'addition

I.2.1.1 Magnésium

Le magnésium est la base du développement de la résistance et de la dureté lors des traitements thermiques des alliages Al-Si. Il est en général utilisé dans les alliages Al-Si plus complexes qui contiennent du cuivre, du nickel et d'autres éléments dont le but est également de durcir l'alliage. La phase de Mg_2Si qui durcit l'alliage montre une solubilité limite de 0,70 % de magnésium. Au-delà de cette limite, il n'y a pas davantage de durcissement et il peut même survenir un adoucissement de l'alliage. La composition de magnésium habituellement employée pour les alliages de la famille Al-Si varie de 0,070 à 0,40 %. D'un côté plus négatif, le magnésium contribue à accélérer l'oxydation de l'aluminium liquide et les précipités aux frontières des grains rendant l'alliage susceptible à la fissuration inter-granulaire. Finalement, selon Morgan l'ajout de magnésium peut augmenter la micro-dureté de la matrice d'aluminium de 100 à 115 KHN [10].

I.2.1.2 Silicium

L'effet le plus remarquable du silicium dans les alliages d'aluminium, c'est l'amélioration des caractéristiques de mise en forme (moulage). L'addition du silicium à l'aluminium pur augmente de beaucoup la fluidité, la résistance au craquage à chaud et les caractéristiques de l'écoulement du métal liquide. La composition la plus utilisée dans les alliages d'aluminium de fonderie est d'ailleurs celle de la famille Al-Si. Les alliages commerciaux hypo-eutectiques et hyper-eutectiques ont une proportion de silicium qui peut varier jusqu'à environ 25 % en poids [10].

I.2.2 Les deux types d'alliage série 6000

I.2.2.1 Alliages du type A-GS

Ces alliages ont une teneur en magnésium (0.35-1%) supérieure à celle du silicium (0.25-0.8%). Il n'y a donc pratiquement pas d'excès de silicium par rapport à Mg_2Si .

Les alliages représentatifs sont l'alliage 6060 qui peut être filé à de très grandes vitesses ($140m.min^{-1}$) et l'alliage 6061 qui a de meilleures propriétés mécaniques (additions de Cu et Cr) et la meilleure résistance à la corrosion des alliages trempant.

Une série d'alliages de cette famille est utilisée pour le transport de l'énergie électrique. C'est principalement la nuance A-GS/L76, avec 0.55-0.80 Mg, 0.45-0.65 Si, $Fe \leq 0.3$ et les autres impuretés limitées au maximum, qui est utilisée [4].

I.2.2.2 Alliages du type A-SG

Dans ces alliages, il y a une teneur en silicium supérieure à celle en magnésium, et le niveau de résistance mécanique est atteint grâce à Mg_2Si et à Si. Des additions de chrome, de manganèse peuvent améliorer la résistance à la rupture fragile.

Les principaux alliages normalisés sont l'alliage 6005 A (A-SG 0.5), 6081 (A-SGM 0.3) ou 6082-SGM 0.7) [4].

I.3 La corrosion

I.3.1 Définition de la corrosion

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages métalliques subissent de la part de leur environnement, quel qu'il soit, une attaque dont la conséquence est de les faire retourner vers leur forme d'origine, de minerais.

Il convient de faire une distinction entre la corrosion à chaud et la corrosion aqueuse

-La corrosion sèche ou à chaud se développe à température élevée (plusieurs centaines de °C) quand le métal est exposé à un gaz oxydant tel qu'oxygène, soufre ou halogènes. Ce type de corrosion se produit en l'absence d'électrolyte.

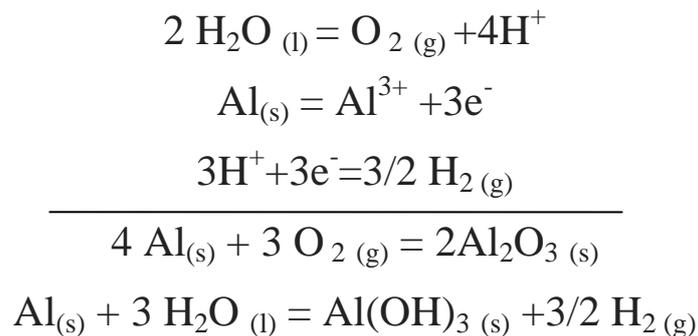
-La corrosion aqueuse ou humide peut, malgré la température peu élevée, se révéler très insidieuse car elle ne résulte pas d'une suite simple de mêmes processus physiques et chimiques [11].

La corrosion d'un métal peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. Il existe trois types de corrosion : électrochimique, chimique et la corrosion bactérienne.

I.3.2 La corrosion de l'aluminium

L'aluminium exposé à l'air forme immédiatement une couche transparente d'alumine pour protéger le métal de l'oxydation. Le film d'oxyde est relativement stable en solution aqueuse. Le film n'a pas la même résistance dans les solutions alcalines et acides

Généralement, la corrosion de l'aluminium est basée sur les demi-réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction suivantes :



I.3.2.1 Diagramme de Pourbaix

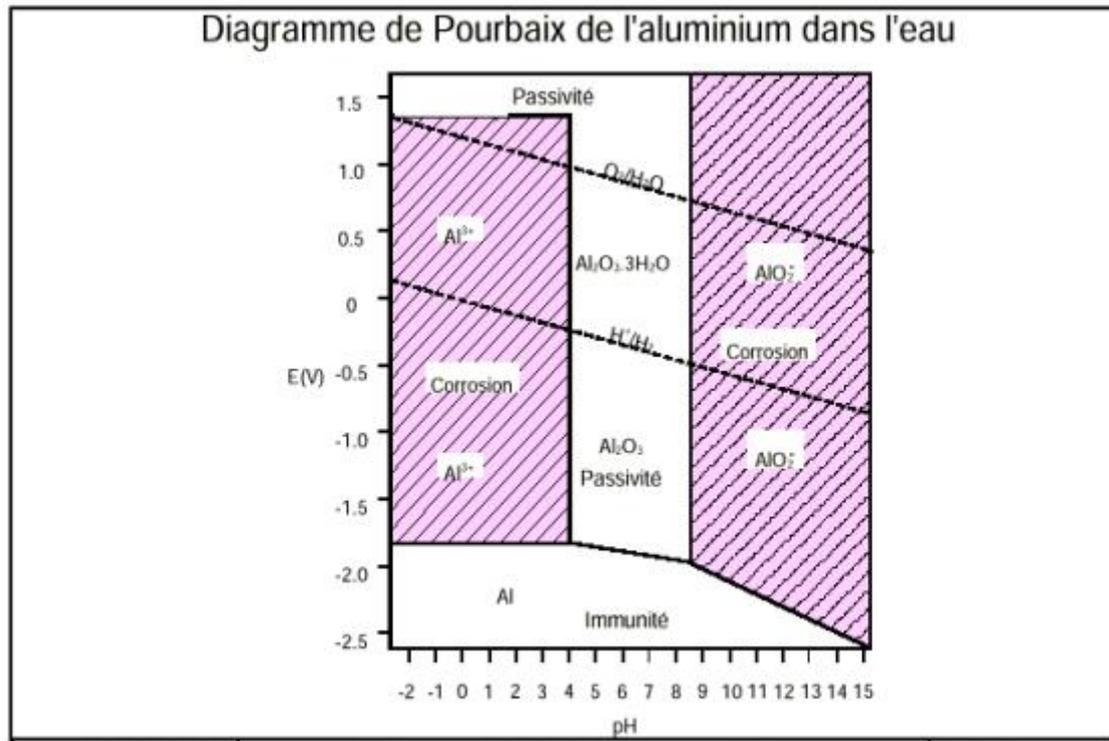


Figure I.3: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau [12]

A partir du diagramme de Pourbaix (figure I.4), on peut étudier la stabilité de la surface de l'aluminium en fonction du pH,

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium est constitué de 4 domaines correspondant à trois états distincts :

- la passivation, si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble.
- une corrosion, s'il existe un produit de corrosion soluble.
- immunité, s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions est $< 10^{-6}M$).

Dans les solutions ($4 < \text{pH} < 9$), un film d'oxyde protège le métal (passivation). L'aluminium n'est corrodé de manière homogène que dans une solution très acide, avec formation de Al^{3+} ou dans une solution alcaline, avec formation d'aluminates (AlO_2^-).

La résistance et la stabilité de la couche d'oxyde dépendent du milieu ambiant, de la composition de l'alliage et de la structure microscopique du métal (en fonction des traitements thermiques appliqués).

Le comportement électrochimique de l'aluminium est influencé par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion de l'aluminium [13].

I.3.2.2 Le rapport de Pilling–Bedworth

Le rapport de Pilling–Bedworth est un indicateur qui mesure la disposition d'un métal à se corroder. Ce rapport est égal au rapport du volume élémentaire d'une cellule d'oxyde au volume élémentaire d'une cellule du métal correspondant. Sur la base de la valeur de ce rapport on peut juger si le métal est disposé à s'oxyder à l'air sec. Ce rapport vaut :

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{oxide}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}}$$

Avec M, V, ρ les masses, volumes et densités du métal ou de son oxyde et n est le nombre d'atomes du métal par molécule de l'oxyde.

Sur la base de mesures, on peut constater que pour

$R_{PB} < 1$: La couche d'oxyde est très peu volumineuse ce qui implique la présence de cavités Le métal n'est alors pas protégé.

$1 < R_{PB} < 2$: la couche d'oxyde est plus volumineuse que le métal. Celui ci se trouve alors protégé par son oxyde.

$R_{PB} > 2$: la couche d'oxyde crack et se détache de la surface du matériau le laissant en contact avec l'atmosphère oxydant.

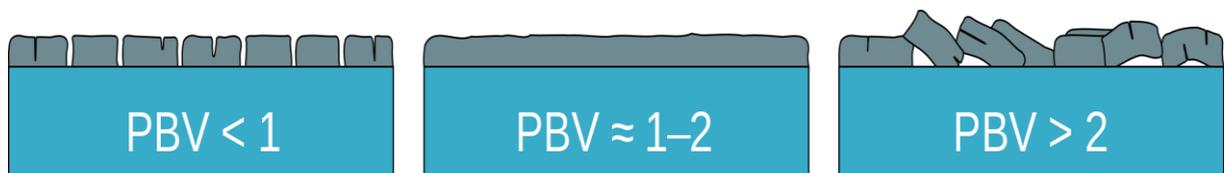


Figure I.4: Schéma de la structure de l'oxyde et le rapport Pilling-Bedworth.

I.3.2.3 Les diverses formes de corrosion des alliages d'aluminium

Malgré son aptitude à la passivité, les alliages d'aluminium sont sensibles à la corrosion.

Les divers types de corrosion localisée sont liés à plusieurs facteurs :

- le milieu : la variation locale de composition du milieu produit un effet de couplage galvanique
- du matériau : corrosion par piqûres, corrosion galvanique ou inter-granulaire
- des conditions physico-chimiques à l'interface

D'une manière générale l'aluminium et ses alliages n'ont pas une forme spéciale de corrosion. La prépondérance d'un type de corrosion dépend des propriétés du milieu, du métal et des conditions d'utilisation.

Cependant, la présence d'espèces agressives est nécessaire comme les ions chlorures ou d'autres ions halogénures

Les différentes formes de corrosion :

- **Corrosion uniforme ou généralisée**

L'aluminium mis à nu se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde de 5 à 10 nm d'épaisseur et sa résistance à la corrosion dépend de la stabilité de cette couche d'oxyde vis-à-vis du milieu corrosif. La corrosion généralisée se caractérise par une diminution d'épaisseur uniforme sur toute la surface du métal : la couche d'oxyde étant dissoute d'une façon régulière par le corrosif. Dans une atmosphère naturelle, rurale ou marine, la vitesse de corrosion de l'aluminium est extrêmement faible, voire insignifiante. Elle ne dépasse pas 5 $\mu\text{m}/\text{an}$. D'une manière générale, la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium dépend du pH du milieu corrosif, la corrosion ne pouvant pratiquement se produire que dans les milieux acides avec $\text{pH} < 4$ et dans les milieux basiques avec $\text{pH} > 9$. Mais en fait, pour un pH donné, la vitesse de corrosion dépend fortement des ions présents dans la solution. Il existe des exceptions aux limites de pH à l'intérieur desquelles on peut utiliser l'aluminium : ainsi l'aluminium résiste à la corrosion dans l'acide nitrique concentré ($\text{pH} = 1$) et dans l'ammoniac ($\text{pH} = 13$) [14].

- **Corrosion localisée**

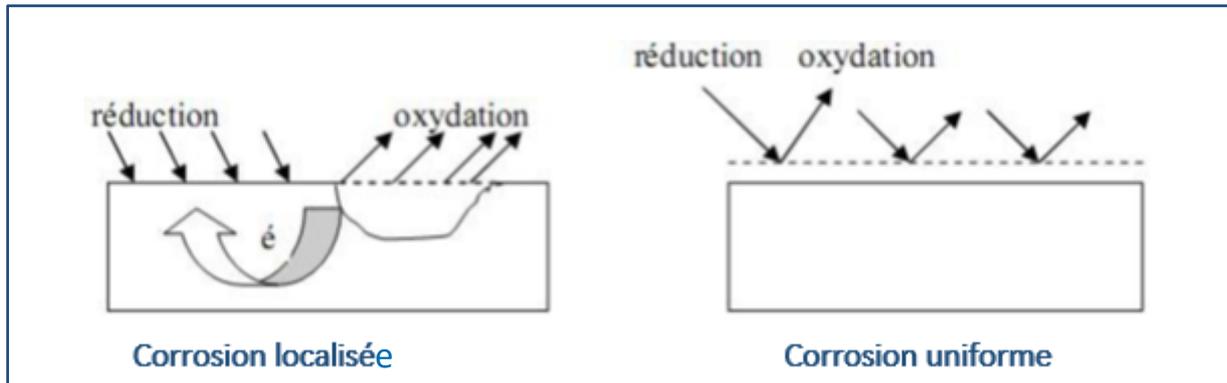


Figure I.5: Schéma explicatif de la corrosion localisée et uniforme

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

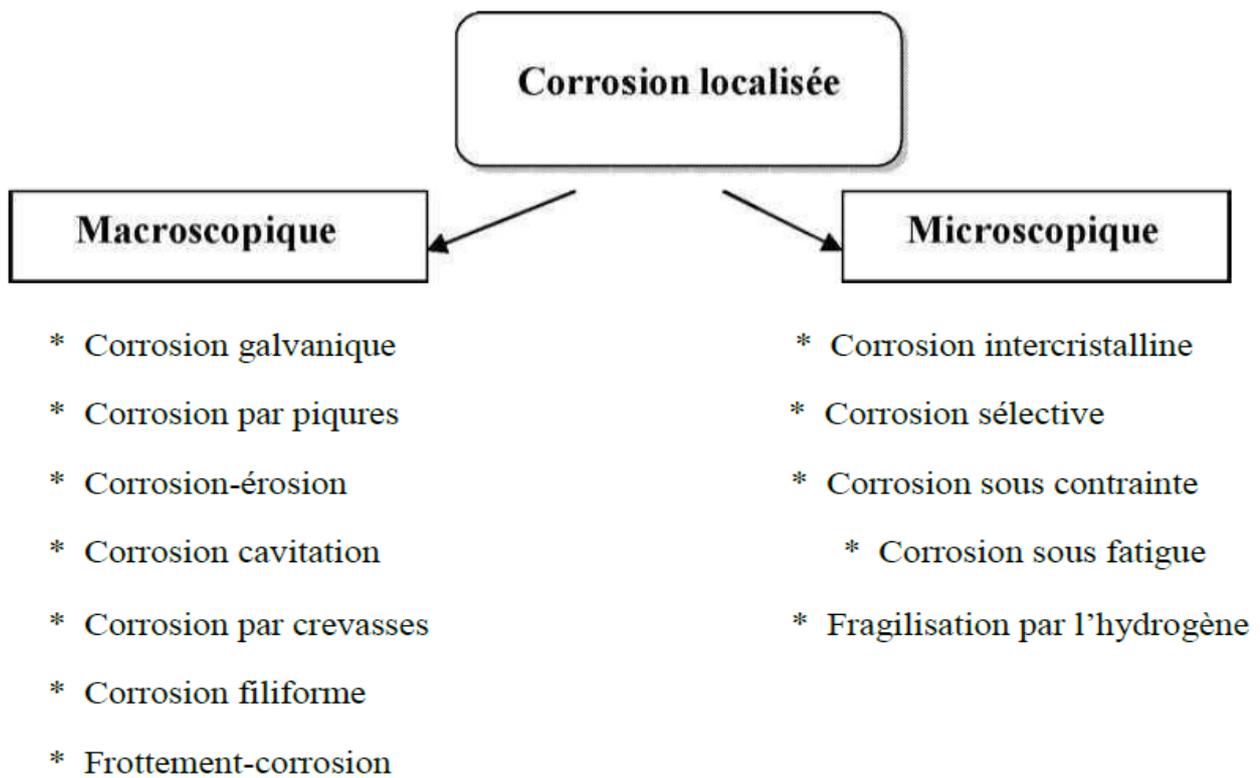


Figure I.6: Les types de la corrosion localisée

- **Corrosion par piqûres**

La piqûration est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la formation, sur la surface de métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. La corrosion par piqûre est considérée comme l'un des principaux mécanismes de dégradation des alliages d'aluminium. La résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages est due à la formation, à sa surface, d'une couche d'oxyde naturelle (Al_2O_3) continue, uniforme et très peu conductrice qui bloque les réactions d'oxydo-réduction. La tenue à la piqûration dépend de la stabilité électrochimique du film et de la capacité de la surface à se re-passiver. Ces deux propriétés sont fortement influencées par le pH et les espèces chimiques présentes dans le milieu. Pour des pH proches de la neutralité, cette couche est stable (peu soluble) mais la présence d'ions halogénures associés à des espèces oxydantes telles que les protons ou l'oxygène dissous de la solution déclenche la corrosion de ce métal passivable [15].

- **Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique nécessite deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. (Un contact électrique entre les deux matériaux ou un contact électrolytique).

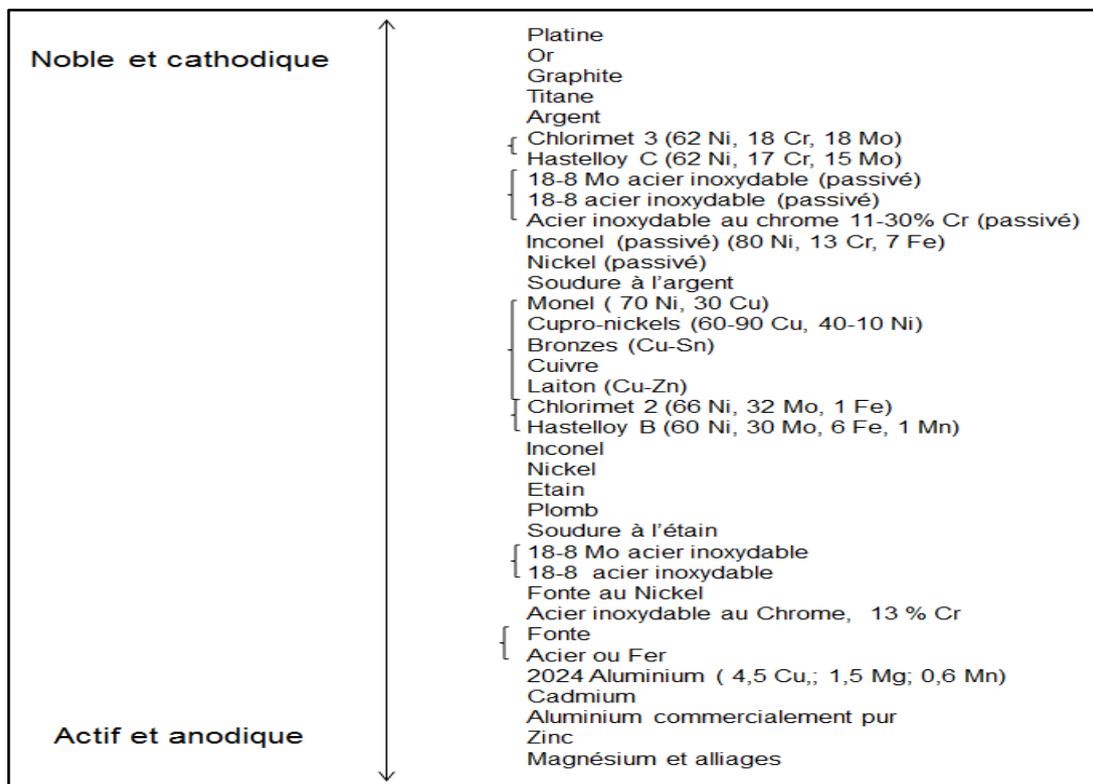


Figure I.7: Classification des métaux en fonction du potentiel [16]

- **Corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse est due à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné (appelé « crevasse » ou « caverne ») et la solution extérieure. L'aluminium et en général les alliages d'aluminium sans cuivre sont peu sensibles à la corrosion caverneuse [17].

- **Corrosion sous contrainte**

C'est un mode d'endommagement de matériaux exposés à un environnement corrosif et soumis à une contrainte mécanique. Ce mode de corrosion est caractérisé par la propagation de la corrosion perpendiculairement à la contrainte mécanique et en général le long des joints de grains dans le cas des alliages d'aluminium [18].

Chapitre II

Aspect Electrochimique

II.1 Introduction

L'électrochimie décrit les relations mutuelles de la chimie et de l'électricité ou décrit mieux les phénomènes liés à l'échange d'énergie électrique. Par conséquent, en raison de l'importance de la répartition des charges et des changements dans les substances, presque toutes les méthodes chimiques peuvent avoir des propriétés plus ou moins électrochimiques.

Prise au sens le plus large, cette science ne peut apparaître comme une discipline spécialisée. Elle est de plus en plus de nature interdisciplinaire et comprend les transferts d'électrons à travers les membranes en chimie et en biologie, la formation et le comportement des matériaux, le stockage de l'énergie, les sciences de l'ingénieur, la synthèse, etc. En d'autres mots, la connaissance de l'électrochimie sera nécessaire à la compréhension des phénomènes à l'intérieur de phases le plus souvent à conduction ionique et des interphases qui leur sont associées.

II.2 Notions de potentiel

II.2.1 Loi de Nernst [19]

Cette loi proposée en 1889 à Leipzig exprime le potentiel redox ou encore potentiel d'oxydo-réduction correspondant à un couple Ox/Red donné en fonction des activités des espèces présentes dans la demi-équation électronique du couple. La formule qui permet de prévoir la variation de la f.é.m. avec la concentration et la pression s'exprime sous la forme d'une équation découverte par le chimiste allemand Walther Nernst.

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique, à celle de son potentiel standard et du logarithme de l'activité des espèces électro-actives solubles. Dans les conditions standards (25°C, P=1atm) l'enthalpie libre d'un système (état initial-état final) est donnée par l'équation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

ΔG^0 : Enthalpie (ou énergie) libre (cal/mol.), ΔH^0 : Enthalpie (cal/mol.), ΔS^0 : Entropie (cal/mol.K)

T : la température en Kelvin (K)

D'autre part :
$$\Delta G^0 = -RT \log K = -nFE^0 \quad (\text{II.2})$$

K : la constante d'équilibre, F : Faraday 96500 c, E^0 : potentiel (V) et n : nombre d'électrons échangés Pour une réaction électrochimique, $\text{Ox1} + \text{Red2} \leftrightarrow \text{Red1} + \text{Ox2}$ on écrit :

$$K = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Red_2][Ox_1]} \quad (II.3)$$

Et si E est la f.é.m. de la pile on a :

$$\Delta G = -n.F.E = \Delta G^\circ + RT \cdot \text{Log} K = -nFE^\circ + RT \cdot \text{Log} \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Red_2][Ox_1]} \quad (II.4)$$

On obtient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{[Red_2][Ox_1]}{[Red_1][Ox_2]} \quad (II.5)$$

Pour une demi-réaction $aOx + ne^- \leftrightarrow bRed$ la relation de Nernst nous permet d'écrire :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \quad (\text{à } 298K) \quad (II.6)$$

Avec :

Eéq: force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique.

E⁰: constante caractéristique de la pile, désigne f.é.m. de la pile à l'état standard où les activités de toutes les espèces ont la valeur 1.

R : constante des gaz parfaits égale à 8,314 J/K.mol.

F: 96500 Coulombs/mol, **T** : température absolue (K)

Et **n**: le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

a_{Ox}: activité des espèces oxydées, exprimées en [mol/L].

a_{Red}: activité des espèces réduites, exprimées en [mol/L].

D'une manière plus générale, si on considère l'équilibre suivant :



La relation de Nernst généralisée s'écrit sous la forme suivante :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1]^c [Ox_2]^d} \quad (II.7)$$

Avec :

$$E = E_1 - E_2 \quad \text{et} \quad E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$$

II.2.2 Potentiel d'équilibre [19]

Le potentiel d'équilibre est le potentiel pris par un métal plongeant dans un électrolyte contenant ses ions métalliques. Son expression et sa valeur sont obtenus en appliquant *la loi de Nernst* au système redox considéré.

Dans le cas d'une électrode simple, l'interface est le siège d'une seule réaction d'électrode. Le potentiel pris par l'électrode à l'abandon, dans la solution, représente le potentiel d'équilibre thermodynamique ($E_{\text{éq}}$) de la réaction redox mis en jeu. Il est aussi appelé potentiel de Nernst ou potentiel réversible ($E_{\text{rév}}$) ou potentiel d'abandon pour un courant extérieur nul $E_i=0$.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant I dans la solution est nul des lors qu'il existe un courant dans la solution, le potentiel $E \neq E_{\text{éq}}$ et le Système Ox/Red devient complet.

II.2.3 Potentiel de dissolution

Lorsque le métal est immergé dans une solution non neutre, il se révèle avoir un potentiel spontanément. Ce potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence, est caractéristique au métal.

Le classement des potentiels de dissolution, mesurés dans un milieu déterminé avec un ensemble de métaux et alliages, permet de constituer une série galvanique dans un milieu donné et sous des conditions déterminées (T° , P).

Dans une telle série, les métaux les plus "réactifs" sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus anodiques. Alors que les plus "inertes" ont les potentiels les plus élevés [20].

II.3 Interface électrode/électrolyte

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. On appelle double couche électrique, la zone d'interface contenant une séparation de charges [21; 22].

La composition de la double couche dépend du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable [21 ; 22]

Différents modèles théoriques ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche, les plus simples :

- **Modèle de base de Helmholtz**

Le modèle le plus basique de la double couche est celui établi par Helmholtz. Dans ce modèle, il est supposé que les excès de charges sont localisés sur deux plans parallèles.

Le premier plan correspond aux excès de charges dans l'électrode et le second aux excès de charges dans l'électrolyte.

Les charges accumulées sur ces deux plans sont identiques mais de signes opposés. Helmholtz a donc abouti à une capacité différentielle C_H (exprimée en F/m^2) définie de la manière suivante :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (\text{II.8})$$

d : représente la distance entre les deux plans du condensateur appelée « plan de Helmholtz » (POH), ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la constante diélectrique de l'électrolyte. d et ϵ_r sont supposées constantes, ce qui implique une capacité indépendante du potentiel présent à l'interface électrode/électrolyte. L'épaisseur d de la capacité de double couche définie par Helmholtz correspond à la distance entre le centre de la charge présente dans l'électrolyte et le bord de l'électrode. Cette distance est de l'ordre d'une centaine de pico-mètres.

Cependant pour comprendre en détail le principe de la double couche et expliquer la dépendance de la capacité à la concentration et à la différence de potentiel à l'interface, le modèle de Helmholtz seul ne suffit pas.

- **Modèle de Gouy- chapman**

Suppose que La concentration des ions dans l'électrolyte influence la capacité de la double couche et les ions n'occupent pas une position fixe dans le plan de Helmholtz, mais ils sont repartis selon une distribution de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface appelée couche de Gouy-chapman.

- **Modèle de Stern**

Les modèles définis par Helmholtz et Gouy-Chapman ne caractérisent pas de manière précise le phénomène de double couche. Pour le premier, aucune dépendance n'est prise en compte, et pour le second, de très grandes valeurs de capacité sont obtenues du fait de la forte dépendance en tension et en température. En reprenant les travaux effectués par Helmholtz, Gouy et Chapman, Stern introduit le fait que les ions possèdent un certain volume, ce qui les empêche de s'approcher en deçà d'une certaine distance de la surface de l'électrode.

Il a alors formulé l'hypothèse qu'une partie des excès de charge serait localisée dans une couche compacte proche de la surface et que l'autre partie de ces charges se situerait dans une couche diffuse.

Afin de conserver la condition d'électro neutralité, la quantité de charges présente dans l'électrode q_S doit être égale à la somme des quantités de charges présentes dans la couche compacte $q_{compact}$ et dans la couche diffuse $q_{diffuse}$, soit :

$$q_S = q_{compact} + q_{diffuse} \quad (\text{II.9})$$

L'interprétation de Stern suggère donc la mise en série de deux condensateurs afin de représenter chacune des couches. Le premier condensateur, correspondant à la couche compacte, est repris du modèle développé par Helmholtz et le second condensateur décrivant la couche diffuse est représenté par le modèle développé par Gouy-Chapman, soit :

$$\frac{1}{C_{ST}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II.10})$$

C_H : la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz et C_{GC} : la capacité de la couche diffuse.

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte peut être assimilé à une capacité branchée en parallèle avec une résistance, appelée résistance de transfert de charges [23].

II.4 Mécanisme des réactions électrochimiques

II.4.1 Le transport de masse

Par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) l'oxydant est ramené vers la surface de l'électrode et les produits (ions hydratés ou complexés) sont évacués de la surface de l'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface. Par ailleurs, il faut souligner que ce phénomène est souvent associé à des réactions chimiques au sein de la solution électrolytique [24].

II.4.2 Le transfert de charge

Qui est un processus hétérogène qui se produit à l'interface électrode/électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait des réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique) [24].

II.4.3 Les processus d'adsorption ou de désorption

Des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de la surface métallique [24].

Les trois processus sont résumés dans les figure II.1 et II.2 :

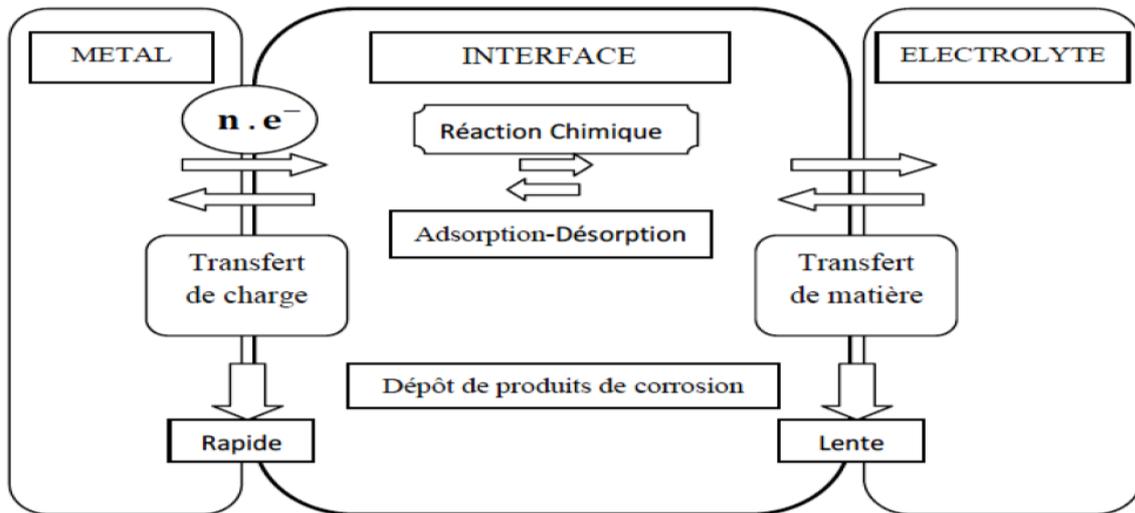


Figure II.1: Processus inter faciaux métal/électrolyte [25]

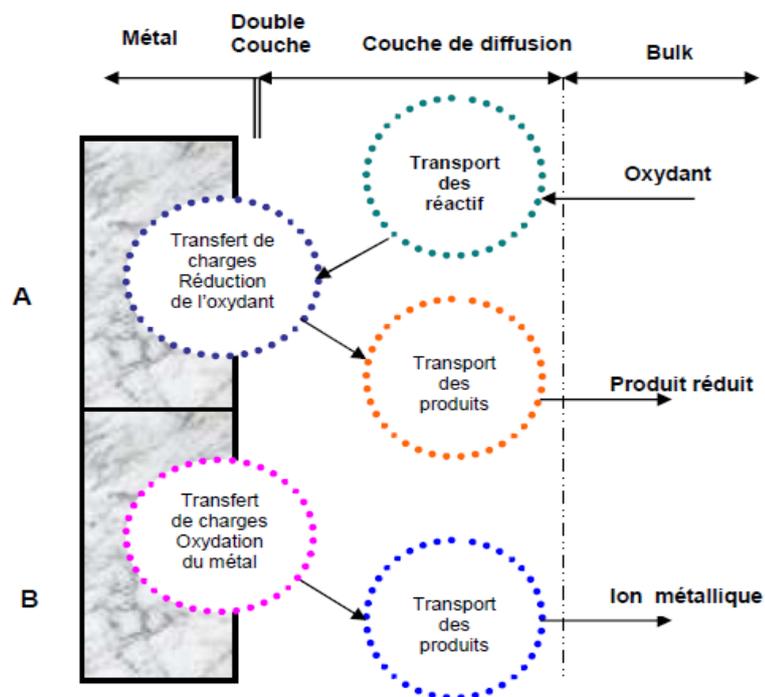


Figure II.2: Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.

(A) réaction partielle cathodique. (B) réaction partielle anodique [22].

II.5 Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamique, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié telles que le courant de corrosion, la vitesse de corrosion. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie [26].

Dans le cadre de cette étude, sont utilisées trois méthodes principales d'étude électrochimique de la corrosion qui seront développées par la suite :

- Méthode potentiométrique.
- Voltampérométrie ou polarisation potentiodynamique.
- Tests d'impédance

II.5.1 Techniques stationnaires

II.5.1.1 Mesure du potentiel à l'abandon (open circuit potentiel)

Afin de mesurer le potentiel à l'abandon de l'électrode (ou potentiel de corrosion), il est fait appel à la méthode dite potentiométrique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). Ce potentiel est aussi appelé "potentiel au repos" ou "potentiel en circuit ouvert" ou encore "potentiel stationnaire". En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsqu'aucun courant ne circule vers cette électrode de travail

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Il permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la "réactivité" ou à la "passivité".

Enfin, il est relevé que ce potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps, car c'est une variable transitoire. En effet, la nature de la surface de l'électrode peut se modifier au cours du temps ainsi que les conditions aux interfaces telles que la température, le pH et la concentration [27].

Les variations du potentiel sont principalement de quatre formes comme indiquées sur la figure II.3.

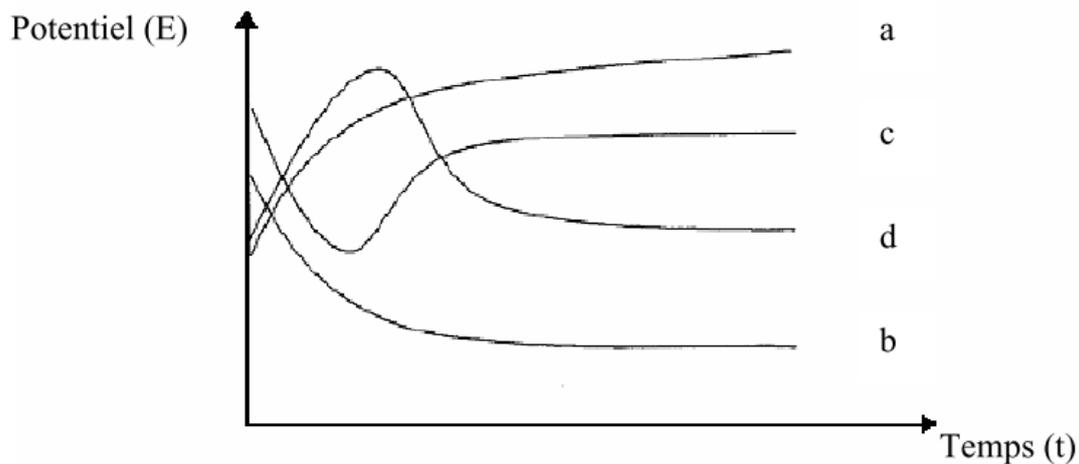


Figure II.3: Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps [28 ; 29].

- Forme a : l'augmentation du potentiel interprète le phénomène de passivation.
- Forme b : ceci indique que le métal a été attaqué.
- Forme c : c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.
- Forme d : c'est le cas d'une passivation suivie d'une dissolution.

II.5.1.2 Méthode de polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à balayer une gamme de potentiels du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante du potentiel. C'est pour cela que l'analyse des relations entre l'intensité du courant (I), la tension (E) et le temps (t) à l'interface électrode/électrolyte constitue le point de départ pour toute étude du comportement électrochimique d'un matériau métallique en contact avec une solution électrolytique.

En pratique la relation ($i - E - t$) peut être établie en enregistrant les courbes intensité-temps pour différents potentiels appliqués à l'électrode et de construire une surface tridimensionnelle (intensité – temps – potentiel). Cependant une telle manipulation demande un travail considérable à la fois du point de vue expérimental et celui de l'analyse des relations des résultats, car ceci nécessite la réalisation de l'expérience pour toute une gamme de potentiels afin de pouvoir balayer la totalité de la zone de tensions, à explorer, avec un pas de l'ordre du millivolt ; ajouter à cela le fait que chacune de ces expériences doit être reconduite plusieurs fois afin de s'assurer de sa reproductibilité.

Pour éviter cet inconvénient, il suffit de réaliser, en une seule manipulation, la courbe (Intensité – potentiel) en appliquant à l'électrode un balayage linéaire à une vitesse constante. L'expression du potentiel appliqué $E(t)$ à tout instant t est :

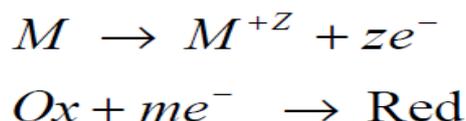
$$E(t) = E_i + vt$$

Où :

E_i : Potentiel initial (V)

V : Vitesse de balayage du potentiel (V_{s-1})

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques sont divisées en réaction d'oxydation et de réduction comme suit :



Lorsqu'un métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution. Si on impose un potentiel (E_{imp}) différent de (E_{corr}) à l'électrode de travail on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (I) qui circule à travers le système électrode - solution est relié à la surtension de transfert de charge par la relation de Butler – Volmer.

Cette relation est donnée par l'expression (II.11) comme suit :

$$I = I_{corr} \left[\exp \frac{2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_a} \right] - \left[\exp \frac{-2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_c} \right] \quad (II.11)$$

Ou :

i : Densité de courant (mA/cm²).

i_{corr} : Densité de courant d'échange (mA/cm²).

E_{imp} : Potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV).

b_a et b_c : Respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique (V/décade).

L'équation précédente ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transport de matière.

La détermination de la valeur d' I_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation Butler – Volmer telle que la méthode de Tafel et la méthode de la résistance de polarisation.

- **Méthode de Tafel**

Cette méthode utilise les portions de la courbe $[I=f(E)]$ éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour $(E_{imp} \gg E_{corr})$ on est au domaine anodique et pour $(E_{imp} \ll E_{corr})$ on est au domaine cathodique.

$$\text{D'où : } I = I_{corr} \cdot \exp\left(\frac{2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_a}\right) \quad (\text{II.12})$$

On prenant le logarithme, on obtient :

$$E_{imp} - E_{corr} = \frac{b_a}{2,3} (\log(I) - \log(I_{corr})) \quad (\text{II.13})$$

Cette équation montre une variation linéaire de $\log(i) = f(E)$ correspondant à la loi de Tafel sous sa forme généralisée :

$$\eta_a = a + b \cdot \log(I) \quad (\text{II.14})$$

Où η : Surtension $\eta = E_{imp} - E_{corr}$

La détermination expérimentale des paramètres E_{imp} , E_{corr} , V_{corr} et des constantes de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c) se fait à partir des courbes de potentiel.

Le coefficient directeur de la droite de Tafel est « la pente de Tafel ». Sa valeur est donnée par

$$b_a = 2,3 (RT/\alpha_a n_a F) \quad (\text{II.15})$$

Le même raisonnement reste valable pour les simplifications concernant la pente cathodique :

$$b_c = 2,3 (RT/ (1-\alpha_c) n_c F) \quad (\text{II.16})$$

Où :

α_a et α_c : Les coefficients de transfert anodique et cathodique. Pour les régions anodique et cathodique ($0 < \alpha_a < 1$ et $0 < \alpha_c < 1$).

n_a et n_c : Les nombres d'électrons échangés dans les réactions anodiques et cathodiques.

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert de charge et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodiques d'un matériau (figure II.4)

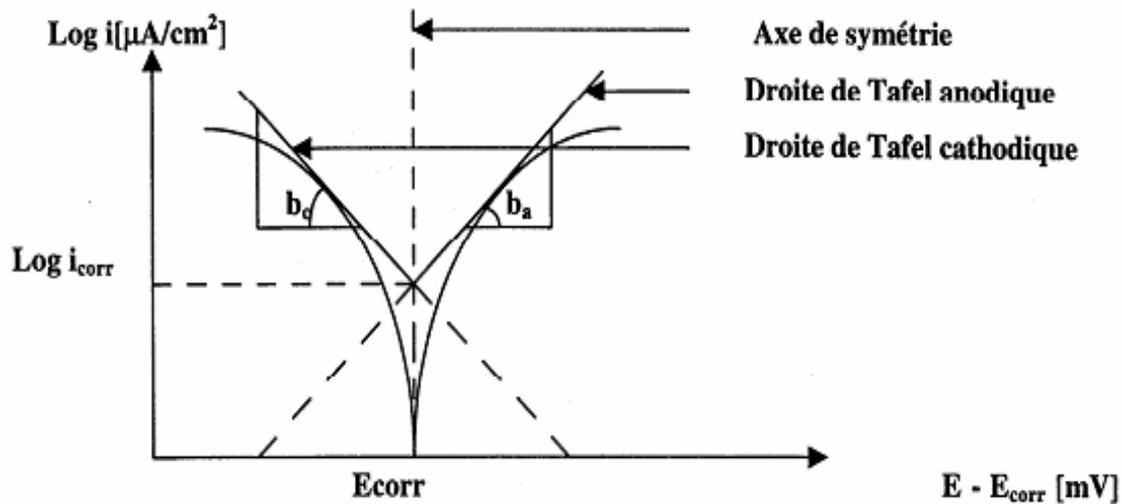


Figure II.4: Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel [30].

- **Méthode de la Résistance de polarisation**

La méthode de résistance de polarisation, par contre, permet la détermination de **I_{corr}** en effectuant des polarisations anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion **E_{corr}**.

Dite de Stern et Geary, Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé : [31]

$$I = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)R_p} \quad (II.17)$$

Ou bien :

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p(B_a + B_c)} \quad (II.18)$$

Les constantes B_a et B_c [V^{-1}] sont reliées aux pentes de Tafel; b_a et b_c [$V/\text{unité de log décimal (i)}$]

tels que : $B = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2.30}{b}$

La résistance de polarisation R_p , est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion (figure II.5)

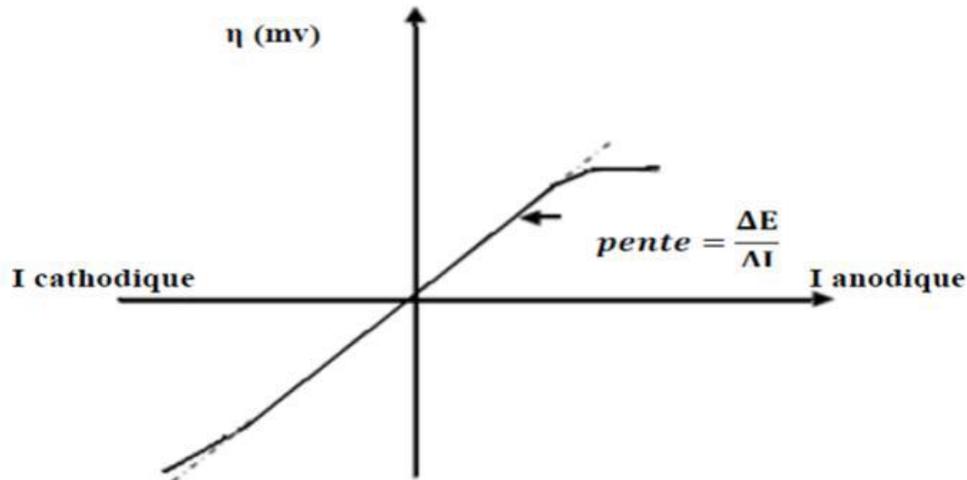


Figure II.5: Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation [32].

II.5.2 Techniques non-stationnaires

II.5.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant (**Figure II.6**). Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution [33], notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides (transfert de charge) se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) ont lieu à basses fréquences [34].

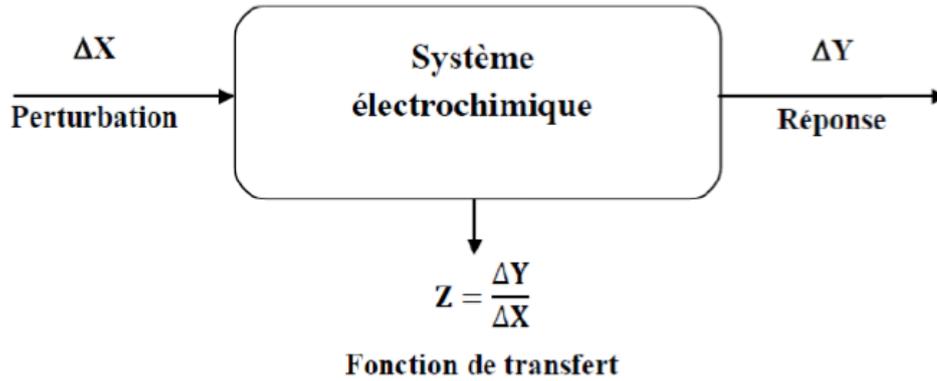


Figure II.6: Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [25].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (**Figure II.7**). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.1), avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz [35].

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.19})$$

Avec ΔE l'amplitude de tension de la composante alternative et ω la pulsation du signal.

Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire la perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ .

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{II.20})$$

Ici, ΔI représentent l'amplitude du signal, I_0 composante stationnaire et ω représente la pulsation du signal (rad.s^{-1}) et φ l'angle de déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïdale soit suffisamment faible pour que la fonction $I=f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (**Figure II.7**).

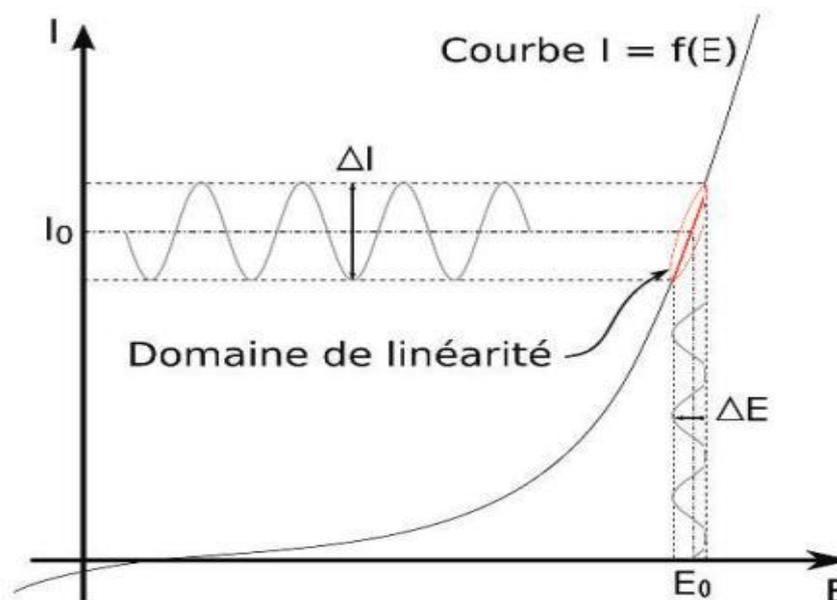


Figure II.7: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [36].

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport : [35]

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.21})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

En mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 . Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

$Z(\omega)$ peut être écrit sous deux formes équivalentes :

- Forme algébrique : $Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega)$
- Forme exponentiel : $Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\Phi(\omega)}$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, Z_{Re} et Z_{Im} sont ses parties réelle et imaginaire, Φ le déphasage. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_{Re}(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\Phi)$$

$$Z_{Im}(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\Phi)$$

Le module et la phase sont donnés par :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_{Re}(\omega))^2 + (Z_{Im}(\omega))^2}$$

$$\Phi(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)}\right)$$

- **Représentations des données d'impédance électrochimique :**

L'impédance est représentée dans un diagramme de Nyquist et de Bode. Dans le plan de Nyquist (Figure II.8), l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$ et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Dans le plan de Bode (Figure II.9), le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle est aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence), la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) et la capacité de double couche (C_{dc}) [35].

La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle selon la relation :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad (II.22)$$

Où f_{max} représente la fréquence correspondant au point où la partie imaginaire est maximale.

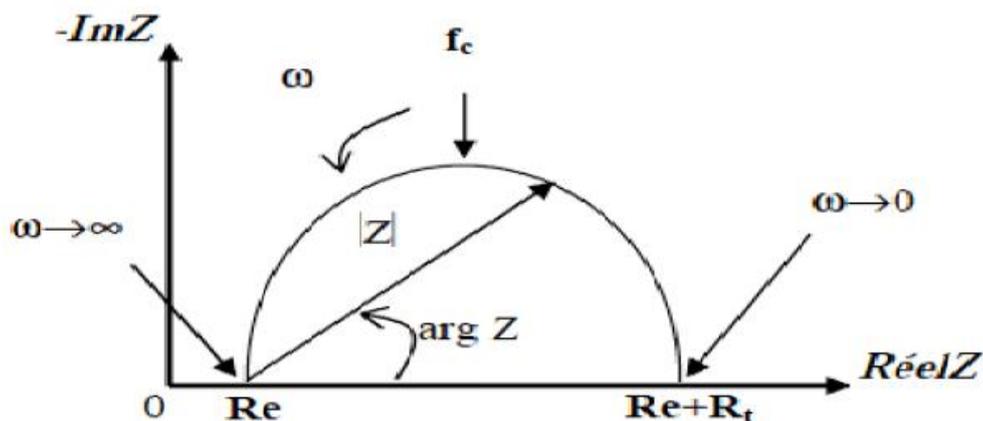


Figure II.8: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec vecteur d'impédance [37].

La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

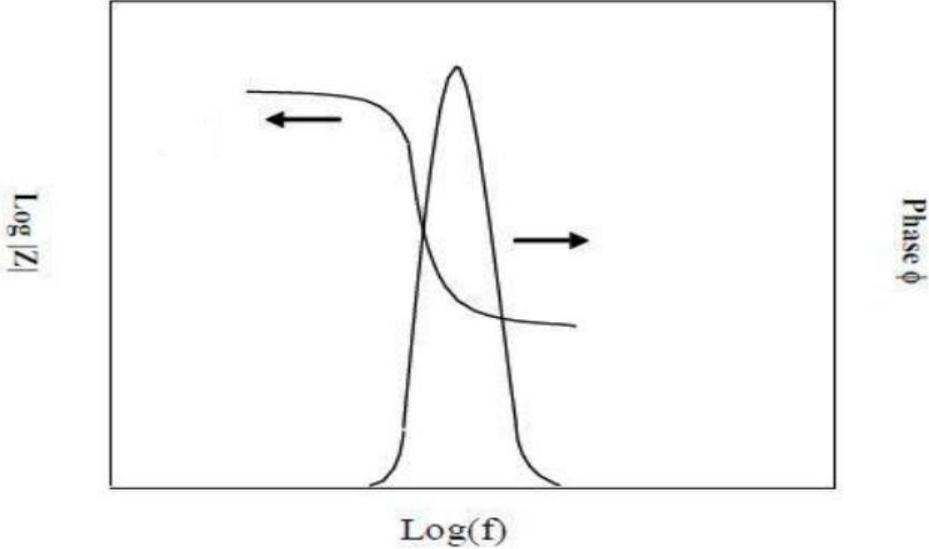


Figure II. 9: Diagramme de Bode.

Chapitre III

Les circuits électriques équivalents

III.1 Introduction

L'étude de la corrosion par la technique non stationnaire (SIE) permet de déterminer des circuits électriques équivalents qui représentent les processus électrochimiques complets aux électrodes. Chaque composant électrique (résistance, condensateur, bobine...) et sa place dans le circuit électrique représente un phénomène physico-chimique qui se déroule à l'interface électrode de travail/électrolyte. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et de déterminer les valeurs des composants électriques. L'analyse de ces résultats nous permet de comprendre le système étudié.

Tableau III.1: Impédances des composants électriques élémentaires

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance R	R	$[\Omega \cdot \text{cm}^{-2}]$
Capacité C	$\frac{1}{j\omega C}$	$[\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}]$
Élément à Phase Constante (CPE) Q	$\frac{1}{Q} (j\omega)^{-n}$	$[\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}]$
Inductance L	$jL\omega$	$[\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}]$
Warburg	$\frac{\sigma}{(j\omega)^{0.5}}$	$[\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5} \cdot \text{cm}^{-2}]$

III.2 Eléments de circuits équivalents

III.2.1. Résistance de l'électrolyte R_e

Cette résistance correspond au phénomène de passage du courant entre l'électrode du travail et la contre électrode. Cette résistance dépend de la résistivité de la solution et de surface de l'électrode de travail.

$$R_e (\Omega) = \frac{\rho \sqrt{\pi}}{4\sqrt{A}} \quad (\text{III.1})$$

A : l'aire de la surface en cm^2 .

ρ : La résistivité de la solution en $\Omega \cdot \text{cm}$.

III.2.2. Résistance de transfert de charge R_{tc}

Cette résistance modélise l'échange de charge entre la solution et l'électrode de travail à travers la double couche électrique.

La résistance de transfert de charge est définie par :

$$R_{tc} = \frac{\partial I_F}{\partial E} \quad (\text{III.2})$$

Au potentiel d'équilibre, la résistance de transfert de charge s'écrit

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF I_0} \quad (\text{III.3})$$

III.2.3. La capacité de double couche C_{dl}

Cette capacité correspond à une accumulation des charges opposées autour d'une interface commune. Les valeurs de capacité ainsi calculées donnent une indication sur le taux de recouvrement de l'électrode par le dépôt.

III.2.4. Elément de constante de phase (CPE)

Les diagrammes d'impédances électrochimiques montrent souvent une dispersion en fréquence généralement décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de élément à phase constante (en anglais CPE : Constant Phase Element) de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) et est associée à l'exposant α , de valeur comprise entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode $\log|Z| = f(\log\omega)$ [38 ; 39].

L'expression de l'impédance de CPE est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{III.4})$$

Où Q est une constante ayant pour unité $\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^\alpha$ et α ($0 < \alpha < 1$) traduit la non-idéalité par rapport à une capacité pure ($\alpha = 1$).

L'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que si $\alpha = 0$ le CPE représente une résistance, si $\alpha = 1$, le comportement est celui d'une capacité pure tel que l'impédance passe d'une résistance à une capacité et dans le cas particulier on a $\alpha = 0,5$, le résultat correspond à une impédance particulière appelée impédance de diffusion de Warburg [40].

III.2.5. Impédance de Warburg W

Il existe des systèmes où le modèle devient plus complexe à cause de réaction faradique avec contrôle diffusionnel. Il faut ajouter une impédance de Warburg W en série avec la résistance de transfert de charges puisque la diffusion et le transfert de charge sont deux phénomènes qui se produisent successivement. En effet, les charges doivent diffuser du volume de la solution vers l'interface pour contribuer aux réactions d'oxydo-réduction. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

L'impédance de Warburg a pour valeur dans le domaine fréquentiel :

$$Z_W(\omega) = (1 - j) \frac{\sigma}{(\omega)^{1/2}} \quad (\text{III. 5})$$

Avec :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_0^{1/2} C_0^*} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^*} \right) \quad (\text{III. 6})$$

Où : A est l'aire de la surface de l'électrode

D_0 et D_R représentent respectivement le coefficient de diffusion de l'oxydant et du réducteur

C_0^* et C_R^* sont les concentrations en oxydant et en réducteur dans la solution

T la température absolue

F est la constante de faraday et n le nombre d'électrons échangés.

Le symbole de l'impédance de Warburg est la lettre W et son tracé dans le plan de Nyquist est donné par une droite de pente 45° (Figure III.1).

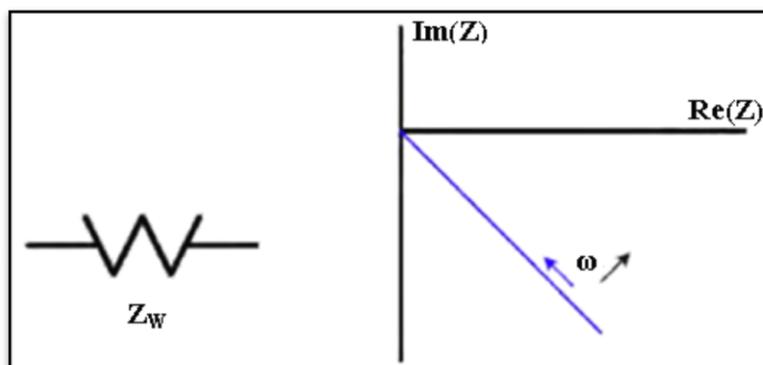


Figure III.1: Représentation d'une impédance de Warburg de diagramme de Nyquist

Si les réactions électrochimiques sont lentes, la résistance de transfert de charge est donc élevée et domine la partie résistive. Par contre, si la cinétique de transfert de charge est rapide, l'impédance de diffusion l'emporte par rapport à la résistance de transfert de charge, et l'impédance varie en $\omega^{-1/2}$ [41].

III.3 Modèles de circuits équivalents

III.3.1. Impédance d'un circuit Résistance - condensateur en série

C'est le montage le plus simple, il sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e placée en série avec une capacité interfaciale.

Dans ce cas l'impédance totale du circuit sera :

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R + \frac{j}{C\omega} \quad (\text{III.7})$$

Son admittance s'écrivant :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)}$$

Cette impédance est représentée dans le plan de Nyquist par une droite verticale qui passe par le point correspondant à la partie réelle de Z . la représentation de l'admittance est une demi-cercle où les intersections avec l'axe des abscisses sont $\text{Re}(y)=0$ quand la fréquence égale à zéro et $\text{Re}(y)=1/R$ aux hautes fréquence. Le sommet de ce demi-cercle correspond à $\omega=1/RC$.

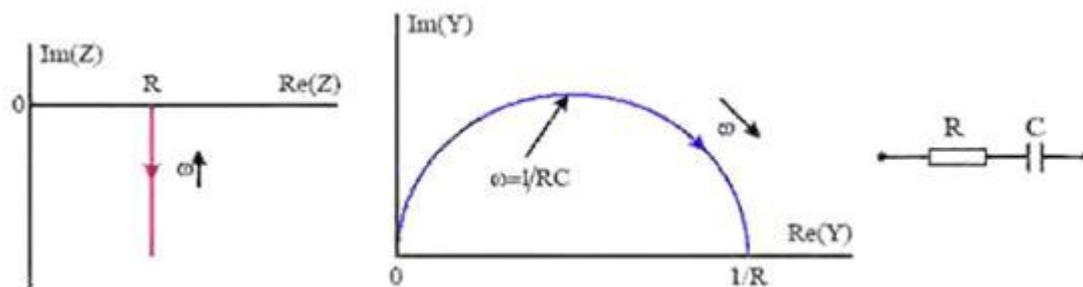


Figure III.2: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.

Dans le plan de Bode, le diagramme peut être schématisé par deux droites qui se coupent à la vitesse angulaire $1/RC$. A haute fréquence, l'impédance du circuit tend vers celle d'une résistance pure.

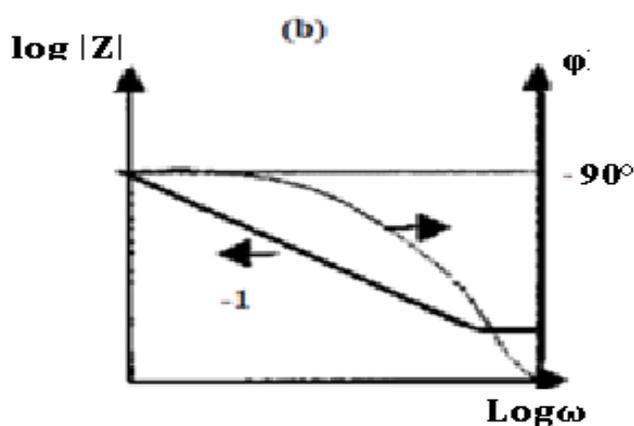


Figure III.3: Diagramme de Bode de l'impédance d'un circuit RC série

III.3.2. Impédance d'un circuit Résistance-condensateur en parallèle (RC//)

Dans des systèmes où la réaction est sous contrôle du transfert de charge pur c'est-à-dire des systèmes qui ne sont pas sous l'influence de la diffusion ni d'adsorbats. Le circuit équivalent est une résistance placée en série avec un condensateur.

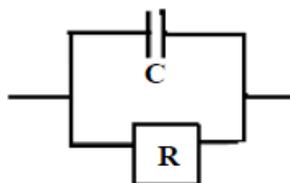


Figure III.4: Circuit RC parallèle

Le courant totale à travers le circuit est égal à la somme des courants, et la tension est la même aux bornes de tous les éléments

Dans ce cas l'admittance de circuit est écrit par :

$$Y(\omega) = Y_R(\omega) + Y_C(\omega) = \frac{1}{R} + jC\omega \quad (\text{III.8})$$

L'impédance est l'inverse de cette expression :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + jRC\omega}$$

La représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon $r=R/2$. Aux hautes fréquences, $\text{Re}(Z)=0$. Aux basses fréquences, sa valeur tend vers $\text{Re}(Z) = R$. Au sommet du cercle $\omega = 1/RC$.

Dans le plan de Bode, le diagramme d'impédance est schématisé par deux droites qui se coupent à $\omega=1/RC$

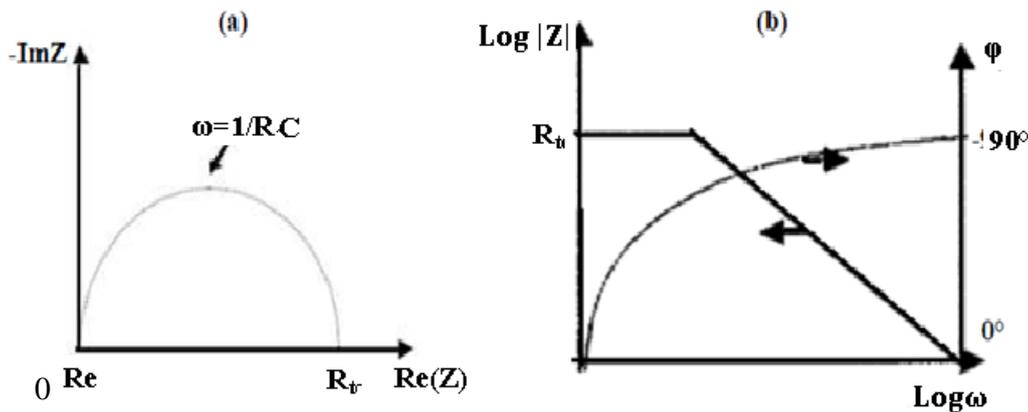


Figure III.5: Diagramme d'impédance d'un circuit RC //: (a) représentation dans le plan de Nyquist. (b) dans le plan de Bode

III.3.3 Impédance d'un circuit de Randles sans contrôle diffusionnel

Ce type de circuit est utilisé quand il y a réaction faradique. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel. Il est proche du circuit Résistance - condensateur en parallèle mais en présence d'une résistance placée en série avec le circuit précédent.

Ce circuit est composé d'une résistance de l'électrolyte R_e , de la capacité de double couche C_{dc} et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

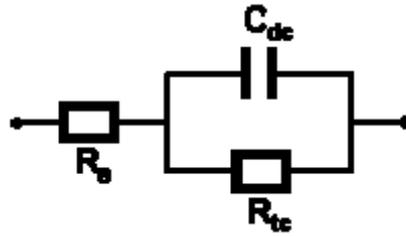


Figure III.6: Circuit équivalent de Randles

A l'interface électrode/électrolyte, les réactions électrochimiques donnent naissance au courant faradique (I_F), la variation de charge interfaciale donne naissance au courant capacitif (I_C). Dans une cellule électrochimique, le courant total passe par deux circuits parallèles, l'un résistif, l'autre capacitif. Il est donc la somme d'un courant faradique I_F et d'un courant capacitif I_C [41].

$$I_{total} = I_F + I_C = I_F + C_d \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (III.9)$$

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R_e en série avec des éléments RC parallèle est :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R}{1+R^2C^2\omega^2} - j \frac{R^2C\omega}{1+R^2C^2\omega^2} \quad (III.10)$$

A hautes fréquence, la contribution du phénomène de diffusion est négligeable devant le transfert de charge. la partie imaginaire se simplifie, car si ω est très grand, 1 devient négligeable devant $(R t . C d . \omega)^2$, et s'écrit :

$$|Z_{Im}(\omega)| = \frac{1}{C_{HF} . \omega} \quad (III.11)$$

Cette simplification permet de déterminer la valeur de C_{dl} à haute fréquence (C_{HF}) on traçant

$(-1/\omega).Z_{Im}(\omega) = f(1/\omega)$ et la pente à l'origine donne $1/C_{HF}$.

La représentation d'impédance équivalente dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de centre $(R_s + R/2, 0)$ et de rayon $R/2$. A basse fréquence, l'impédance tend vers $(R_s + R)$, à haute fréquence, elle tend vers R_s .

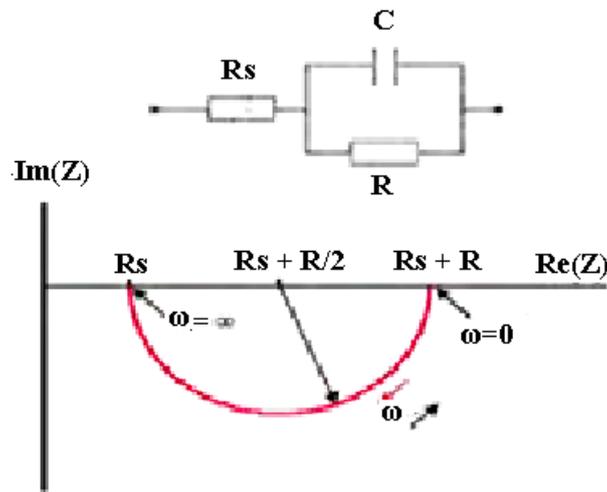


Figure III.7: Impédance d'un circuit R_s en série avec RC parallèle.

III.3.4 Impédance d'un circuit de Randles avec contrôle diffusionnel

En cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge une impédance de Warburg W car il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

L'impédance de ce circuit sera :

$$Z_\omega = \frac{R_e + R + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j \left[\omega C \left(R + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^2 + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \left(1 + C \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \right) \right]}{\left(1 + C \sigma \omega^{\frac{1}{2}} \right)^2 + (\omega C)^2 + \left(R + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^2} \quad (\text{III.12})$$

Avec R_e : Résistance de l'électrolyte, R : transfert de charge, C : capacitance de double couche.

La représentation de ce circuit dans le plan de Nyquist :

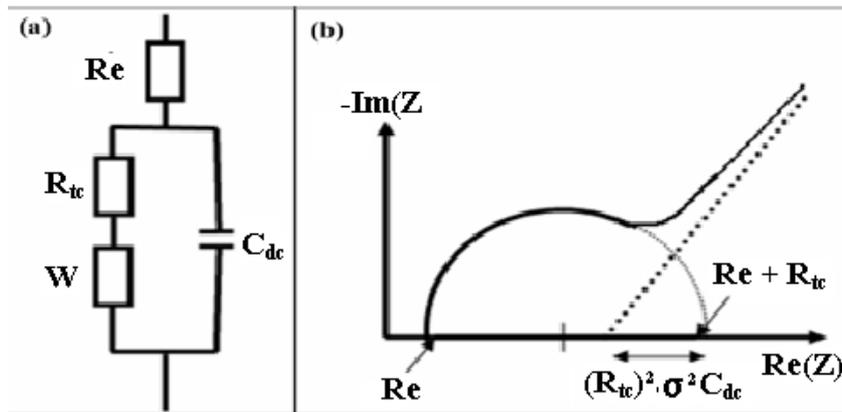


Figure III.8: Circuit électrique équivalent avec contrôle diffusionnel et sa représentation dans le plan de Nyquist.

Dans le cas d'une diffusion fini (sans adsorption) la représentation dans le plan de nyquist sera :

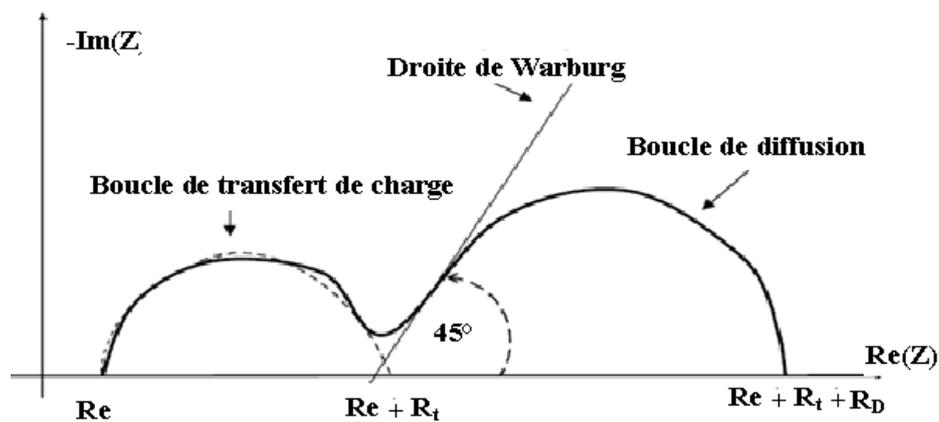


Figure III.9: Contrôle mixte : diffusion+transfert de charge (sans adsorption)

R_e : la résistance de la solution. R_{tc} : résistance de transfert de charge ; R_D : résistance de diffusion ;
 45° : la droite de Warburg fait un angle de 45° avec Réel Z .

Chapitre IV

Matériaux et techniques expérimentales

IV.1 Introduction

Ce chapitre est composé de deux parties, la première partie concerne la description des matériaux étudiés, le dispositif expérimental et les différentes méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion d'une électrode en aluminium à différentes températures.

Dans la deuxième partie nous avons présenté le logiciel utilisé pour déterminer les circuits électriques équivalents.

IV.2 Matériaux étudiés

Dans ce travail, nous avons utilisé un alliage d'aluminium Al 6061T6 sous la forme d'une plaque carrée ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) et de 1 mm d'épaisseur. Ses principaux éléments d'addition sont le magnésium et le silicium. La composition chimique en éléments d'addition de cet alliage et leur proportion en masse est donnée dans le tableau suivant (tableau IV.1) :

Tableau IV.1: Proportion des éléments d'addition de l'alliage Al6061T6

% masse	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
minimum	0.40	–	0.15	–	0.80	0.04	–	–
maximum	0.80	0.70	0.40	0.15	1.20	0.35	0.25	0.15

IV.3 Préparation des échantillons

Avant de commencer la manipulation, il faut d'abord passer par des opérations connues pour que les échantillons soient prêts à l'élaboration et pour que les analyses soient faciles et claires.

IV.3.1 Enrobage

Pour assurer le contact entre l'échantillon et le potentiostat, un fil de cuivre recouvert d'une gaine isolante est soudé sur le centre de la plaque. Ensuite l'échantillon est mis dans un moule puis ce moule est rempli par la résine déjà préparée et on obtient des échantillons enrobés figure IV.1.

La résine d'enrobage permet de protéger les cinq faces du matériau qui ne seront pas étudiées en corrosion.

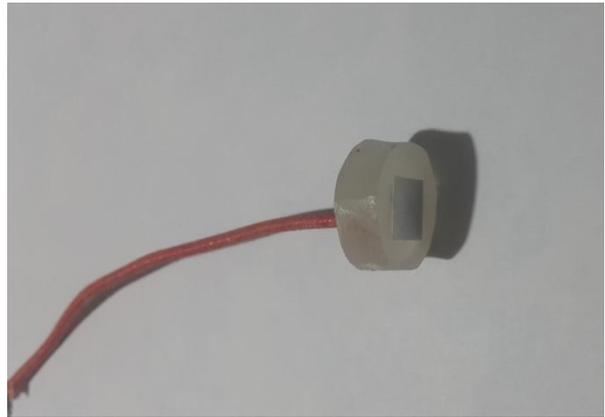
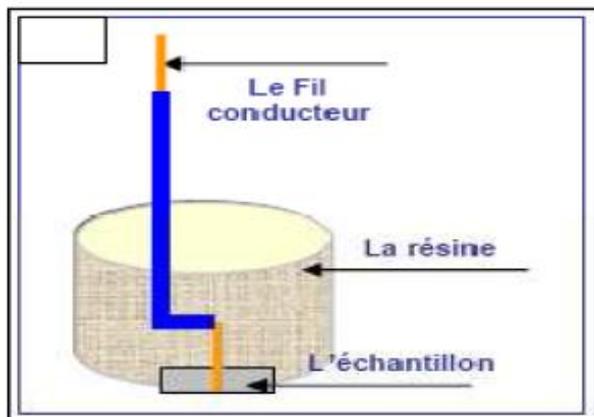


Figure IV.1: Schéma illustratif des échantillons enrobés.

IV.3.2 Le polissage

Le polissage est un procédé qui permet d'obtenir une surface plane, non rugueuse, brillante et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle.

Le polissage a été effectué en deux étapes:

- Polissage grossier : polir mécaniquement l'échantillon sur des papiers abrasifs de granulométrie décroissante 400 ; 800 ; 1000 et 1200 (14 μm), 2400 (8 μm) et 4000 (5 μm).
- Polissage de finition : après le polissage grossier l'échantillon est poli à l'aide de la poudre d'alumine de granulométries 3 μm .

A la fin du polissage, la surface est rincée successivement avec de l'eau distillée pour le nettoyage et de l'acétone (un dégraissage chimique) puis un deuxième rinçage avec l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone et on termine par un Séchage rapide à l'air chaud pour éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

IV.4 Techniques expérimentales

IV.4.1 Dispositif expérimental

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex de forme cylindrique avec une capacité de 150 ml. Cette cellule comporte trois électrodes, le montage de ces électrodes est constitué de deux circuits électriques de mesure :

- le premier circuit permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à celui de l'électrode de référence.
- le deuxième circuit permet de mesurer l'intensité du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode.

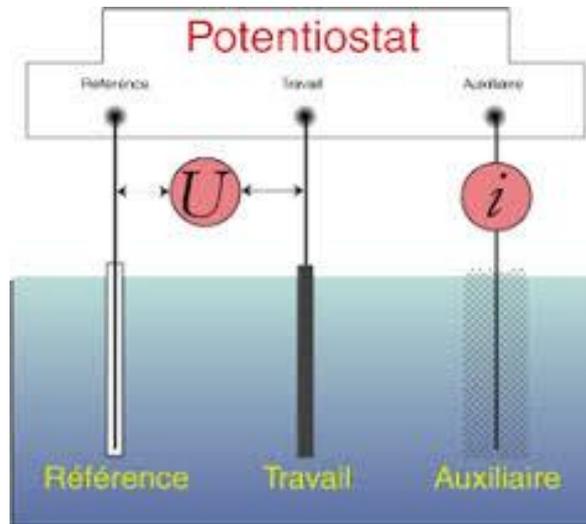


Figure IV.2: Principe du montage à trois électrodes.

- Electrode de travail : un échantillon en alliage d'aluminium Al 6061T6 d'une surface de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ est immergée dans la solution.
- Electrode de référence (type **Ag/AgCl** saturé en **KCl**) : cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.
- Contre électrode en platine qui permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques.

Les électrodes de la cellule sont connectées avec le potentiostat- galvanostat de type **VOLTALAB PGZ301** piloté par un microordinateur (logiciel voltamaster) permettant le suivi des expériences, la visualisation des courbes et l'enregistrement automatiquement comme montre la figure IV.3.



Figure IV.3: photographie du montage expérimental

IV.4.2 Étude du comportement électrochimique

- **Mesure du potentiel à l'abandon**

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$) lorsqu'aucun courant ne circule vers l'électrode de travail pour connaître le phénomène qui se déroule sur la surface de l'électrode (corrosion, passivation ou les deux).

- **Polarisation potentiodynamique**

La Polarisation potentiodynamique est une technique électrochimique stationnaire qui consiste à imposer un potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant. Le balayage en potentiel donne la courbe de polarisation $I = f(E)$.

Le tracé de cette courbe permet de calculer les paramètres $I_{\text{corrosion}}$, $E_{\text{corrosion}}$, $V_{\text{corrosion}}$ et la résistance de polarisation.

Nous avons réalisé nos essais avec une vitesse de balayage $V = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, et une plage de potentiels considérée de $-1000 \text{ mV}/E_{\text{réf}}$ à $+1000 \text{ mV}/E_{\text{réf}}$ (un balayage en potentiel du domaine cathodique vers le domaine anodique).

- **Spectroscopie d'impédance électrochimique**

La SIE est une technique non stationnaire (transitoire) utilisée pour l'étude des phénomènes complexes et de mécanismes réactionnels en traçant les diagrammes de nyquist et bode.

Dans cette partie nous avons manipulé avec une amplitude de 10mV dans la gamme de fréquence de 10 mHz à 10 KHz .

IV.5 Description du logiciel utilisé

Le circuit équivalent est généralement utilisé pour modéliser le spectre d'impédance expérimental en ajustant ses paramètres pour produire un spectre similaire. Ensuite, les composants électriques (résistances, condensateurs, inductances, etc.) et certains composants qui ne disposent pas de simulations électriques (tels que les composants à phase constante, impédance Warburg), sont ensuite adaptés aux caractéristiques physiques de la cellule de mesure. Cependant, les différents éléments doivent avoir des propriétés électrochimiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent être associés à des phénomènes tels que la diffusion, la migration ou le transfert de charge.

Le logiciel ZView est utilisé pour représenter les graphes, analyser les données en SIE et permettre d'effectuer un ajustement des résultats. Cette adaptation utilise des modèles de circuits électriques équivalents.

L'interface du logiciel est composée de deux fenêtres, la représentation de nyquist à gauche et la représentation de bode à droite et une barre des tâches comporte **File, Graph, Options, Window, Tools et Help** (Figure IV.4).

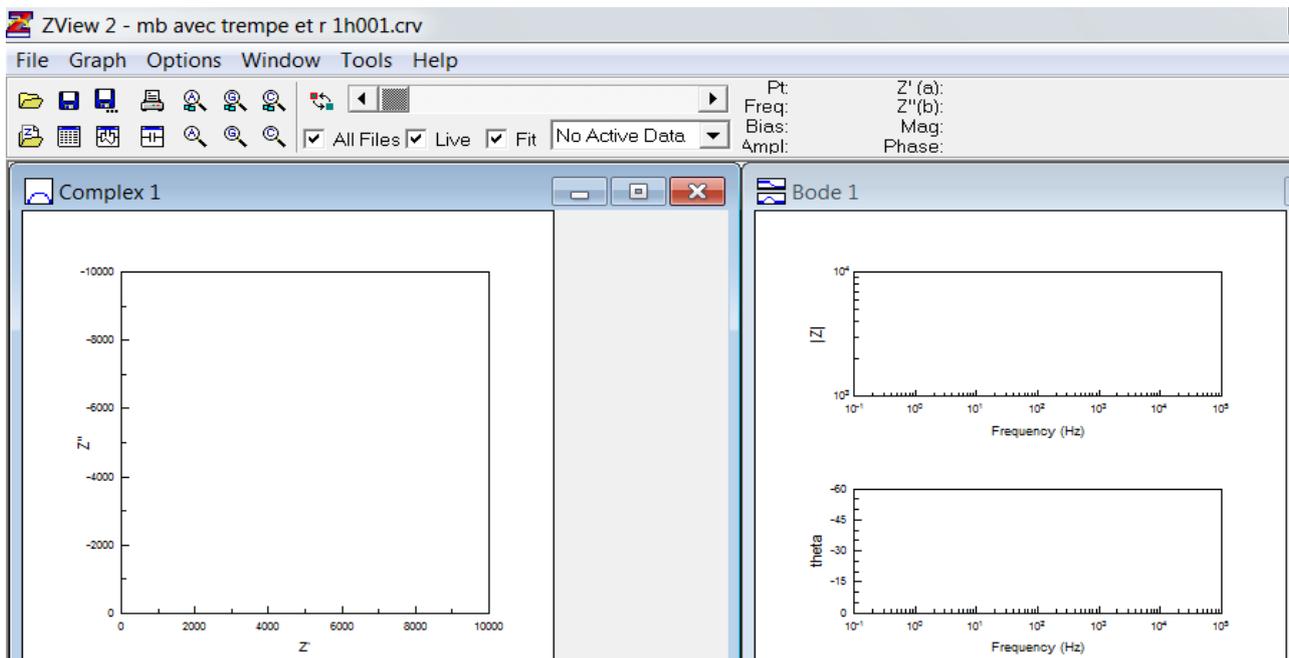


Figure IV.4: l'interface du logiciel ZView.

Le tableau suivant regroupe la fonctionnalité de chaque élément de ces tâches

Tableau IV.2: Les fonctionnalités de la barre des tâches.

Tâches	Fonctionnalités
Files	utilisé pour charger les fichiers de données, configurer l'imprimante, enregistrer les fichiers d'installation. Cet icône comporte : Fichiers de données, nouvelle configuration, ouvrir et enregistrer une configuration et basculer vers Zplot.
Graph	utilisé pour créer de nouveaux graphiques c'est-à-dire de nouveaux plan complexe, Bode et tracé 3-D.
	contrôle le niveau de tous les graphes d'AutoScaling, c'est-à-dire échelle automatique de tous les graphiques et redimensionnés à l'original
Options	modifie la manière dont les graphiques sont affichés sur l'écran, c'est à dire Cascade, titre, organiser les icônes organiser toutes les fenêtres.
Window	possibilité de modifier, fusionner et supprimer des données d'une part ; ajustement instantané, ajouter, soustraire des composants électriques d'autre part

IV.5.1 Comment manipuler avec le logiciel ?

La première étape est d'insérer le diagramme à étudier on sélectionne **Data file**

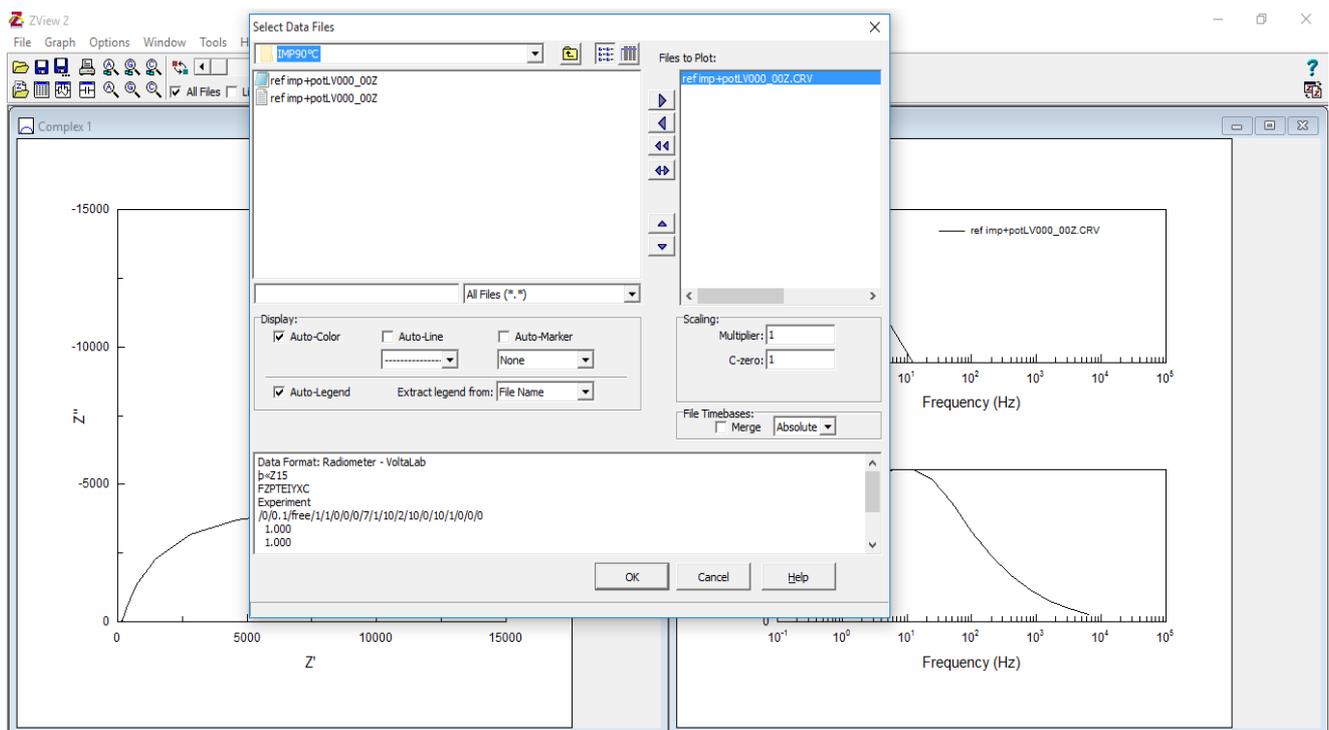


Figure IV.5: Fenêtre d'insertion des diagrammes.

On sélectionne **Tools** puis on choisit **Equivalent Circuit** une fenêtre s'affiche (Figure IV.6).

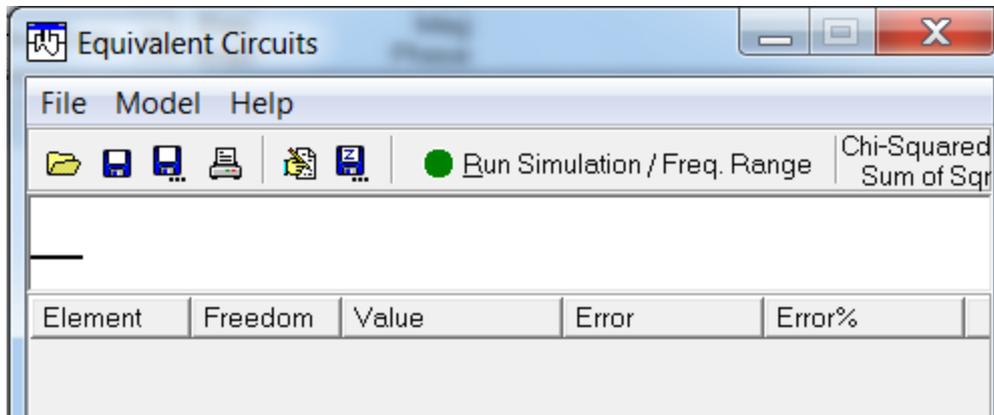


Figure IV.6: Fenêtre circuits équivalents.

ensuite on sélectionne **File** puis on clique sur **New Model**.

Pour commencer à construire le circuit équivalent il faut d'abord déterminer l'emplacement de l'élément soit en série ou bien en parallèle. En cliquant avec le bouton droit à l'intérieur de la zone d'affichage, puis **New Series (after)** (Figure IV.7).

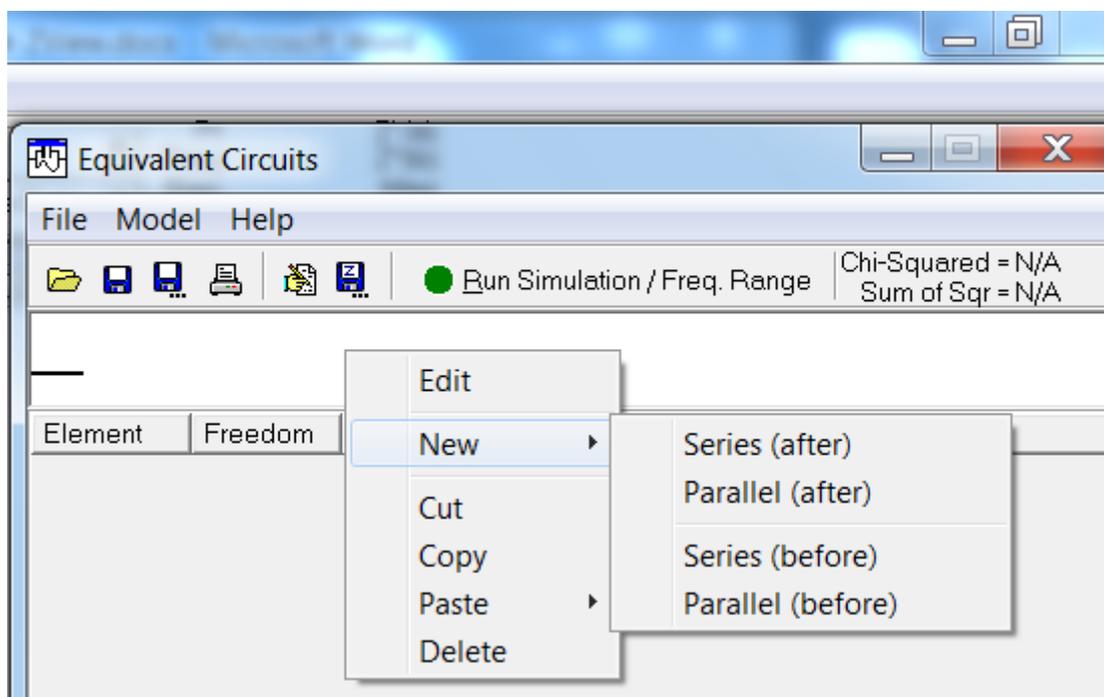


Figure IV.7: Fenêtre pour placer les éléments en série ou en parallèle.

Le choix des éléments du circuit est illustré donne la figure IV.8 :

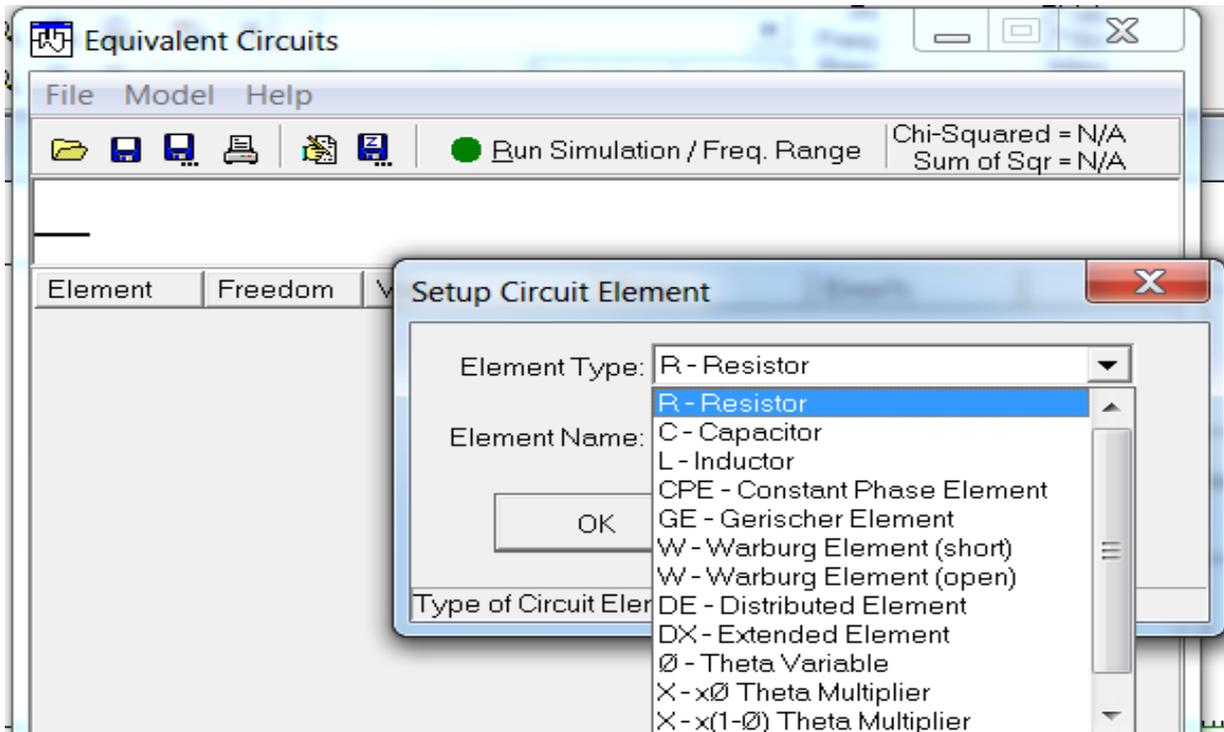


Figure IV.8: Choix des éléments constituant le circuit

Lorsqu'on arrive à ajouter les deux éléments Warburg W et la CPE il faut remplir les paramètres associés à chacun.

Pour la CPE les paramètres sont CPE-T ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^P$) et l'exposant P correspond à CPE-P (-). En fonction de la valeur de l'exposant, la CPE présente un comportement analogue aux composants simples utilisés dans les circuits équivalents :

- P = -1, la CPE est équivalente à une inductance.
- P = 0, la CPE est équivalente à une résistance R
- P = 0.5, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg (milieu immobile).
- P = 1, représente une pure capacité.
- $0 < P < 1$, on parle de capacité équivalente l.

Pour Warburg W les paramètres sont la résistance de diffusion R et repérée par W-R (Ω), le temps de diffusion T et repéré W-T (s) et la puissance P est repérée par W-P (-). P : représente la puissance de l'impédance de Warburg déterminé par le calcul de la pente de la courbe de Bode ($|Z|=g(f)$).

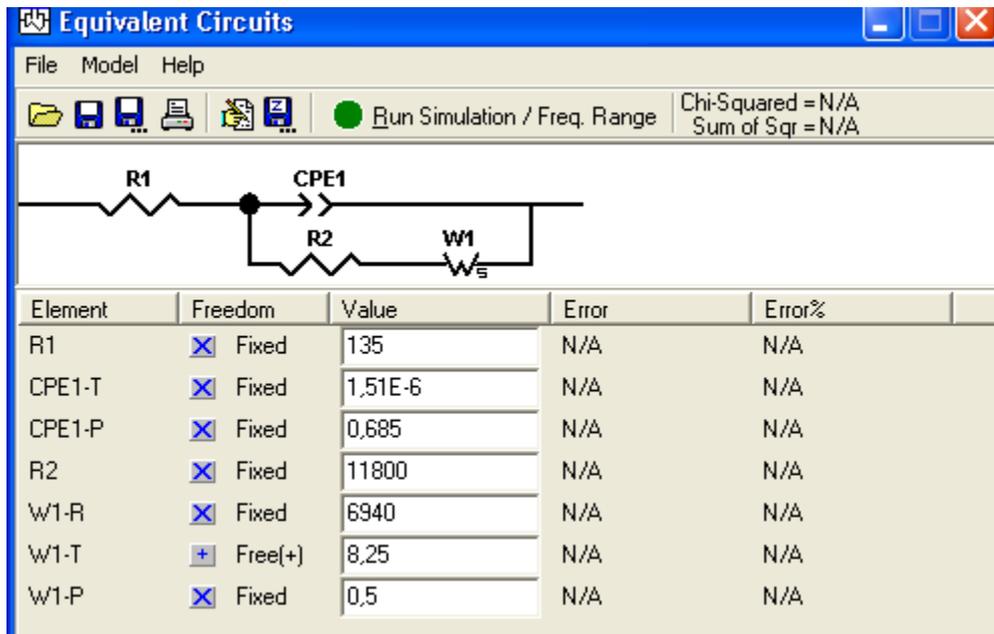


Figure IV.9: représentation du circuit avec les paramètres de ses éléments

Pour effectuer un ajustement, on procède comme suit :

- construire un circuit électrique équivalent selon les étapes précédentes
- pour commencer, on met des valeurs arbitraires pour chaque élément constituant le model en s'assurant que les cases de la colonne « Freedom » sont sur l'option « Free ». Nous soulignons que la résistance de l'électrolyte et de transfert de charge sont généralement connues à partir des spectres d'impédances. A cet effet pour fixer ces résistances à leurs valeurs la case « Freedom » correspondante doit être placée sur l'option «fixed».

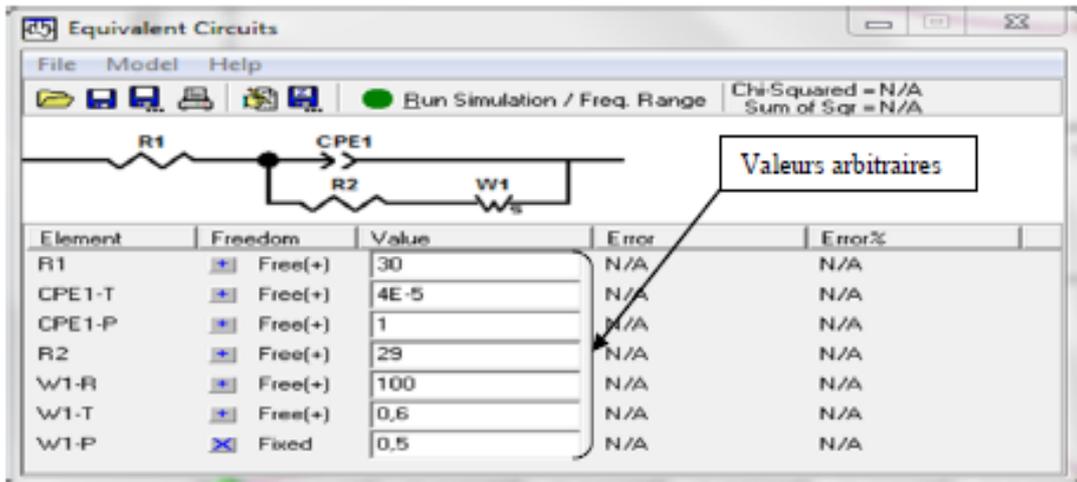


Figure IV.10: l'introduction des valeurs arbitraires

Avant d'exécuté il faut d'abord cocher la case **fitting** en cliquant sur **Model** → **Edit** → **Paramètre**, On fixe la gamme des fréquences et des différents paramètres (nombre d'itérations, etc). Et on exécute.

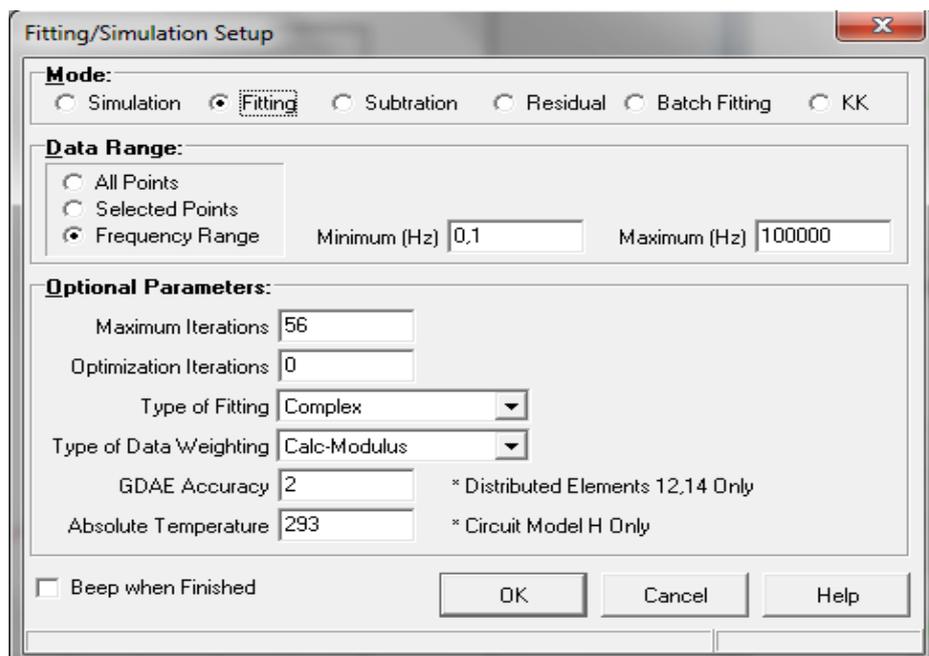


Figure IV.11: Réglage du fitting

On fait plusieurs itérations jusqu'à arriver à un fit superposé à notre diagramme et on prend ces valeurs

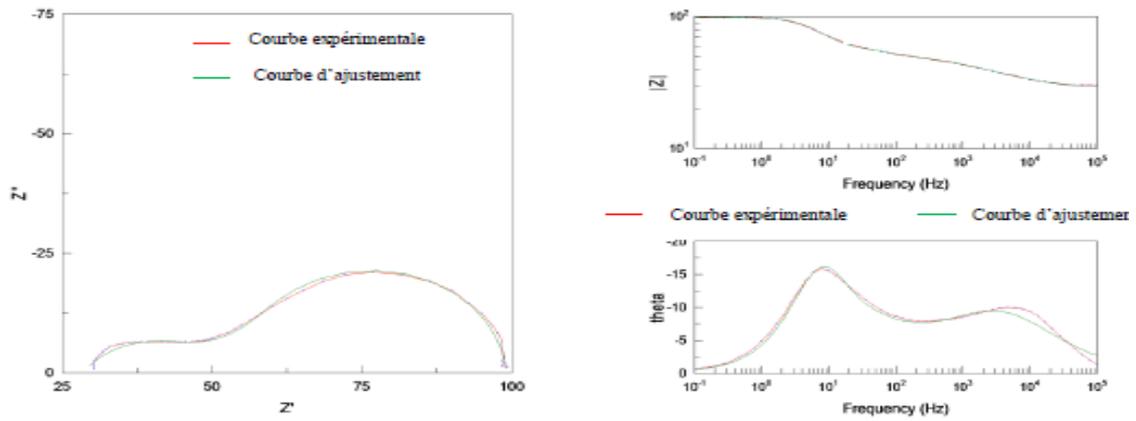
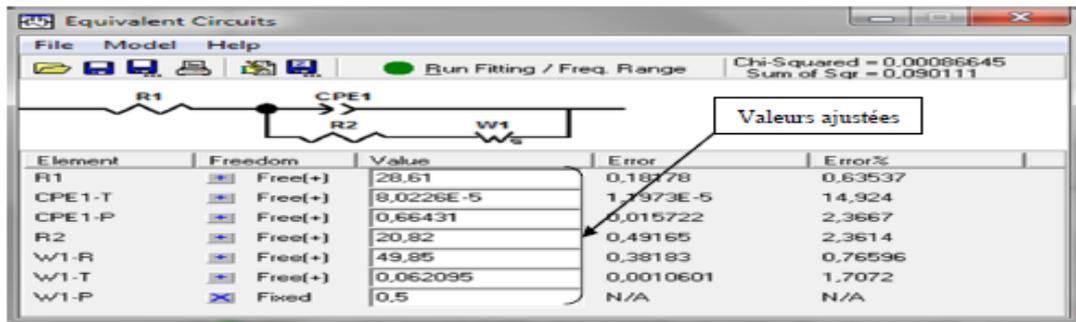


Figure IV.12: Le résultat final de l'ajustement

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1 Introduction

Après avoir passé en revue les matériaux étudiés et les techniques utilisées nous présenterons dans le présent chapitre les courbes obtenues par les différentes méthodes et l'interprétation des résultats.

V.2 Résultats des essais réalisées à 21°C

Le premier essai sur l'alliage Al 6061 a été effectué dans une solution d'eau extra pure du circuit primaire du réacteur NUR, à une température de 21°C et un pH de 7.

V.2.1 open circuit potentiel à 21°C

Pour étudier le comportement de notre alliage nous commençons par la méthode électrochimique stationnaire (mesure du potentiel à l'abandon) qui consiste à suivre la variation du potentiel libre en fonction du temps (Figure V.1).

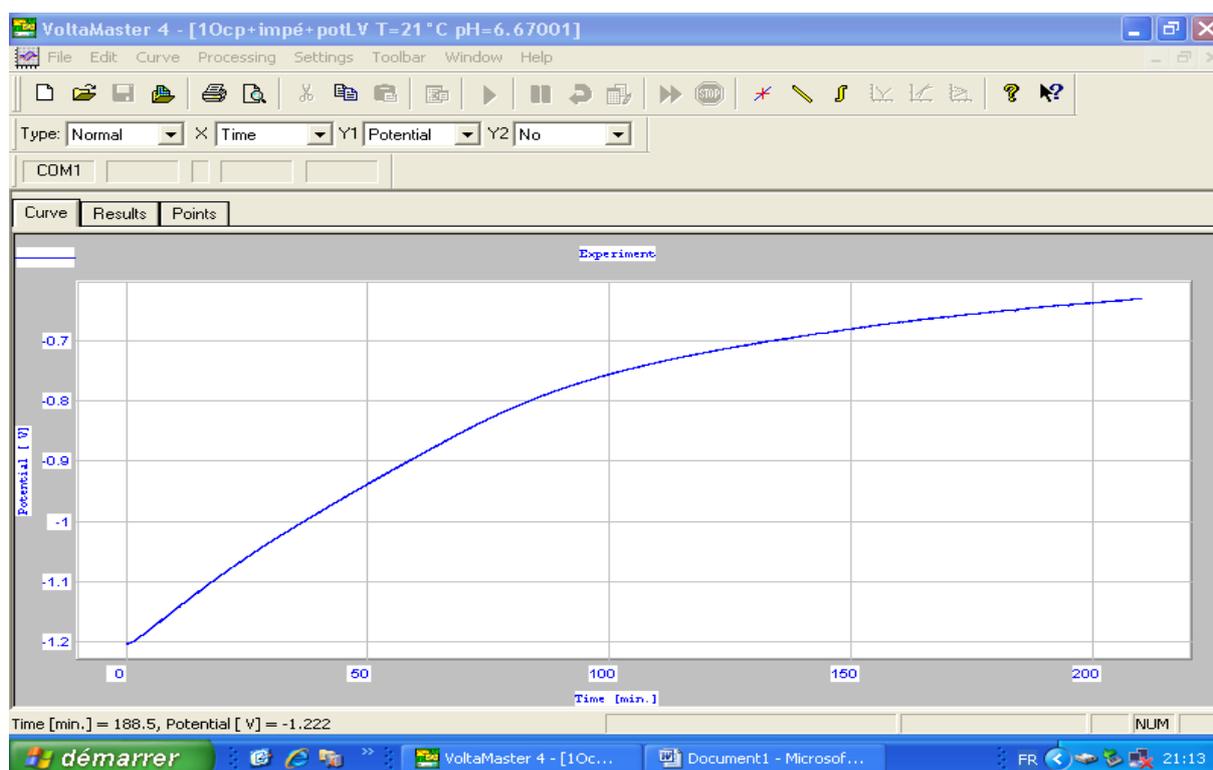


Figure V.1: la variation du potentiel libre en fonction du temps à 21°C.

D'après le graphe nous observons une augmentation du potentiel libre de l'alliage jusqu'à la stabilisation après 150 min à un potentiel de -690 mV/E_{réf} et d'après le calcul du rapport Pilling–Bedworth ($R_{PB}=1.28$). Donc nous avons une formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice, adhérente et compacte sur la surface de l'alliage, c'est le cas du phénomène de passivation.

V.2.2 Représentation de la courbe de polarisation à 21°C

Dans cette partie nous allons étudier le comportement électrochimique dynamique de notre échantillon dans la température ambiante 21°C à partir de la courbe de polarisation dans le but de déterminer les paramètres qui caractérisent la corrosion (le potentiel de corrosion E_{corr} , le courant de corrosion I_{corr} , la vitesse de corrosion V_{corr} et la résistance de polarisation R_p). L'intervalle de balayage est considéré de -1200 mV/ $E_{\text{réf}}$ à -150 mV/ $E_{\text{réf}}$, le choix de cette plage est basée sur la valeur du potentiel à l'abandon.

La courbe de polarisation est représentée dans la figure V.2.

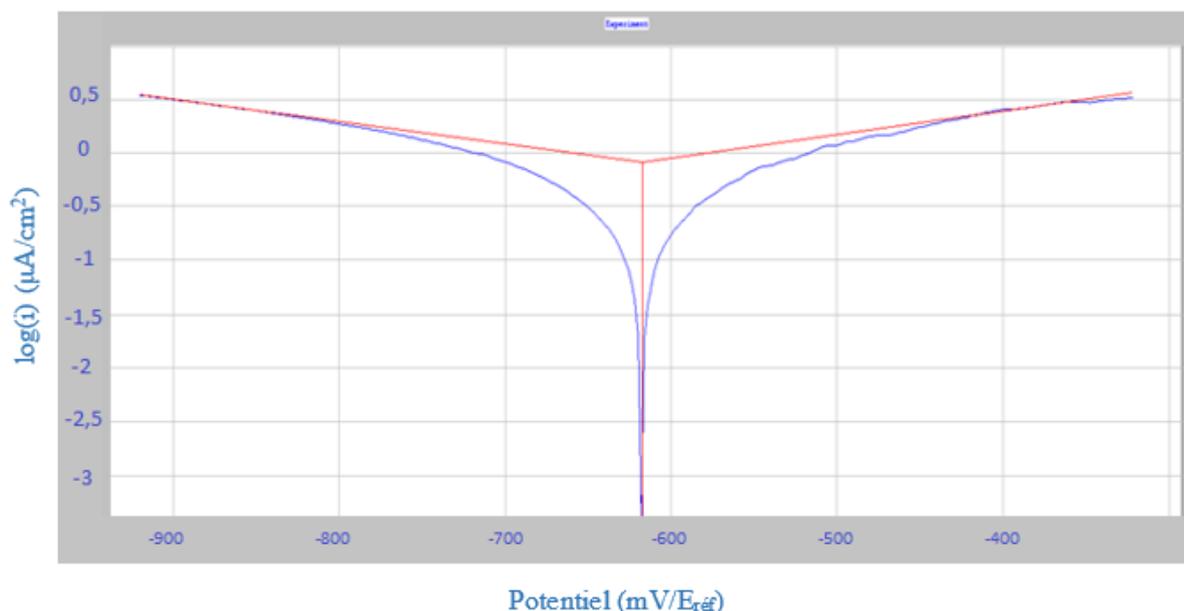


Figure V.2: La Courbe de polarisation et les droites de Tafel à 21°C.

D'après le tracé de la droite de Tafel anodique et cathodique on trouve :

E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- 616	0,8

- **Le calcul de la vitesse de corrosion**

D'après la loi de Faraday on a

$$V_{\text{corr}} = \frac{A_M \times I_{\text{corr}}}{n \times F} = \frac{27 \times 0,8 \times 10^{-6}}{3 \times 96500} = 7,46 \times 10^{-11} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

On divise sur la masse volumique on trouve :

$$\rho = 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V_{\text{corr}} = 8,7 \text{ } \mu\text{m/an.}$$

- **La détermination de la résistance de polarisation**

A partir des droites de Tafel les pentes cathodique et anodique sont

$$|b_c| = 0,47 \text{ V/ unité de log décimal (I)}$$

$$|b_a| = 0,43 \text{ V/ unité de log décimal (I)}$$

D'après l'équation (II.17)

$$R_p = 122,41 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

Tableau V.1: Les paramètres de corrosion à 20°C.

Paramètres de corrosion	Valeurs
E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	-616
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,8
V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	8,7
R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	122,4

V.2.3 Représentation des courbes de l'impédance à 21°C

Les diagrammes d'impédance électrochimiques à 21°C sont présentés dans le plan de nyquist (Figure V.3).

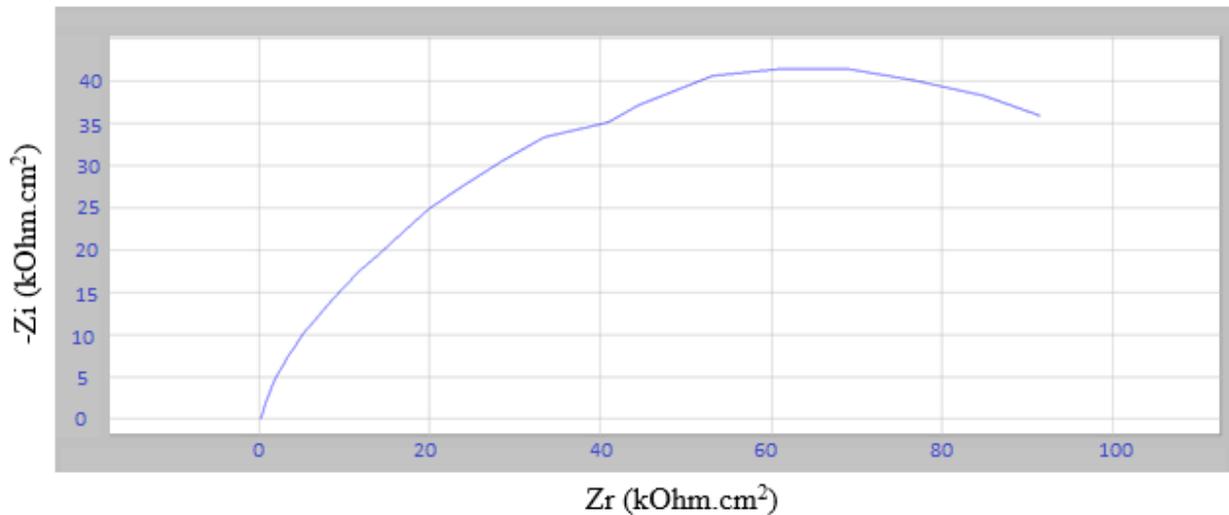


Figure V.3: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 21°C.

D'après le graphe nous remarquons un demi-cercle irrégulier qui représente un système purement capacitif modélisé par un CPE. D'après le tableau des valeurs nous déterminons la valeur de la résistance de l'électrolyte $R_e = 0,215 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. L'extension du demi-cercle donne la valeur de la résistance de transfert de charges $R_{tc} = 122 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$.

- **Le circuit électrique équivalent**

D'après l'interprétation des courbes d'impédance nous avons proposé un circuit électrique équivalent qui représente l'interface électrochimique sous contrôle de transfert de charge.



Figure V.4: Représentation du circuit électrique équivalent à 21°C.

Après la modélisation avec le logiciel ZView on arrive à la superposition du fit avec notre diagrammes (Figure V.5) :

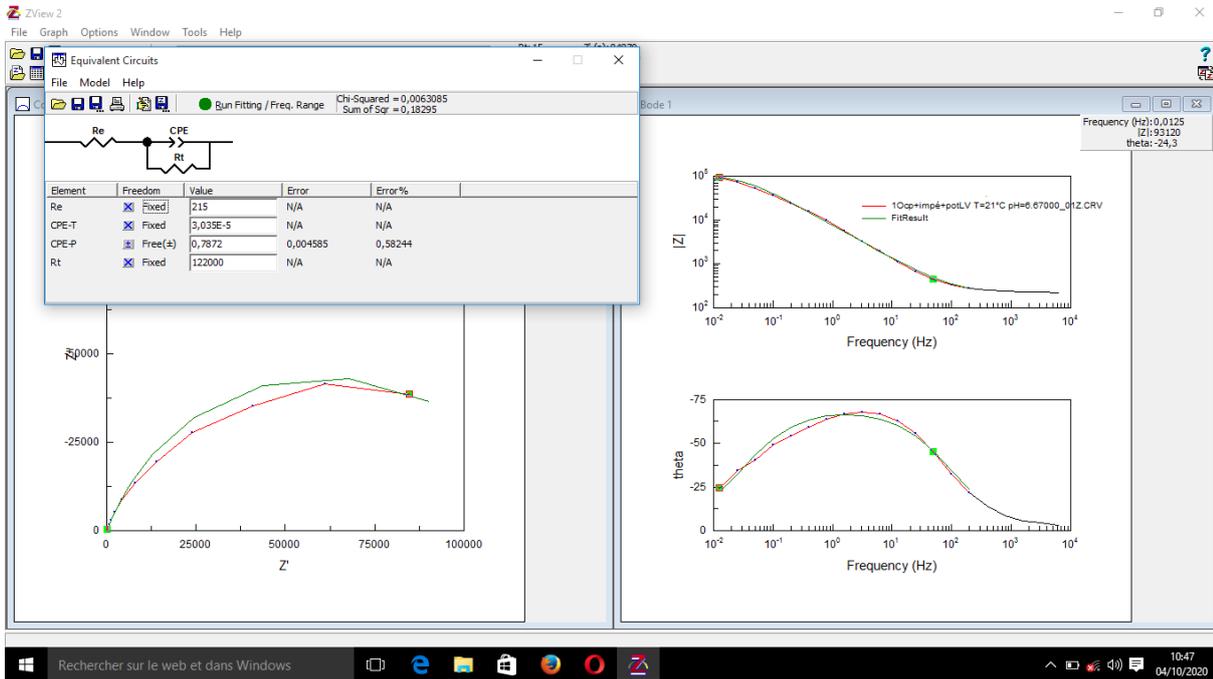


Figure V.5: la simulation des diagrammes d'impédance à 21°C.

Les valeurs obtenues sont : $CPE-P = 0,79$ et $CPE-T = 3,03 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot S^{0.78} \cdot cm^{-2}$.

V.3 Résultats des essais réalisées à 45°C

Le deuxième essai sur l'échantillon a été effectué dans un milieu constitué d'une solution d'eau extra pur du circuit primaire du réacteur NUR, à une température de 45°C et un pH de 7.

V.3.1 open circuit potentiel à 45°C

La variation du potentiel libre en fonction du temps de l'échantillon à T=45°C est représentée dans la figure suivante (Figure V.6) :

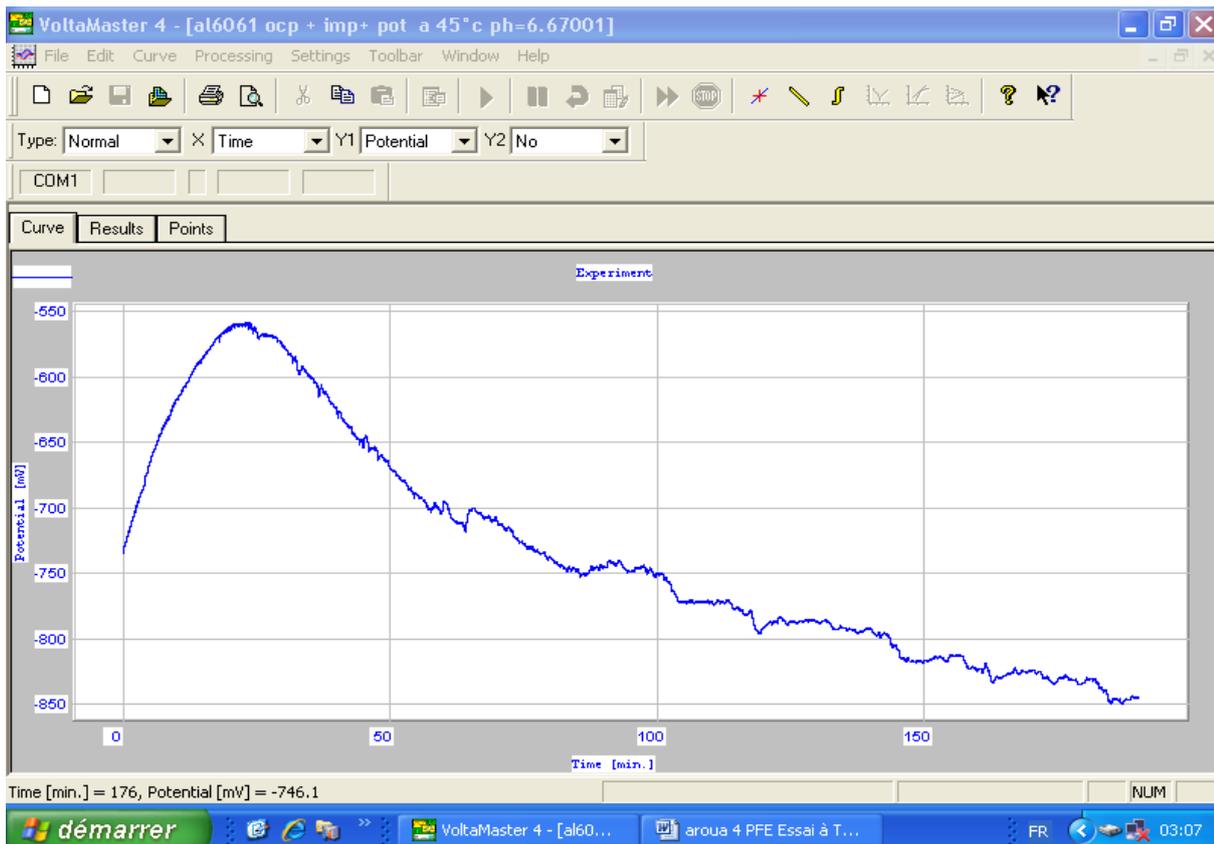


Figure V.6: la variation du potentiel libre en fonction du temps à 45°C.

D'après le graphe de la figure V.6 nous observons que Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion).

V.3.2 Représentation de la courbe de polarisation à 45°C

La courbe de polarisation est représentée dans la figure V.7.

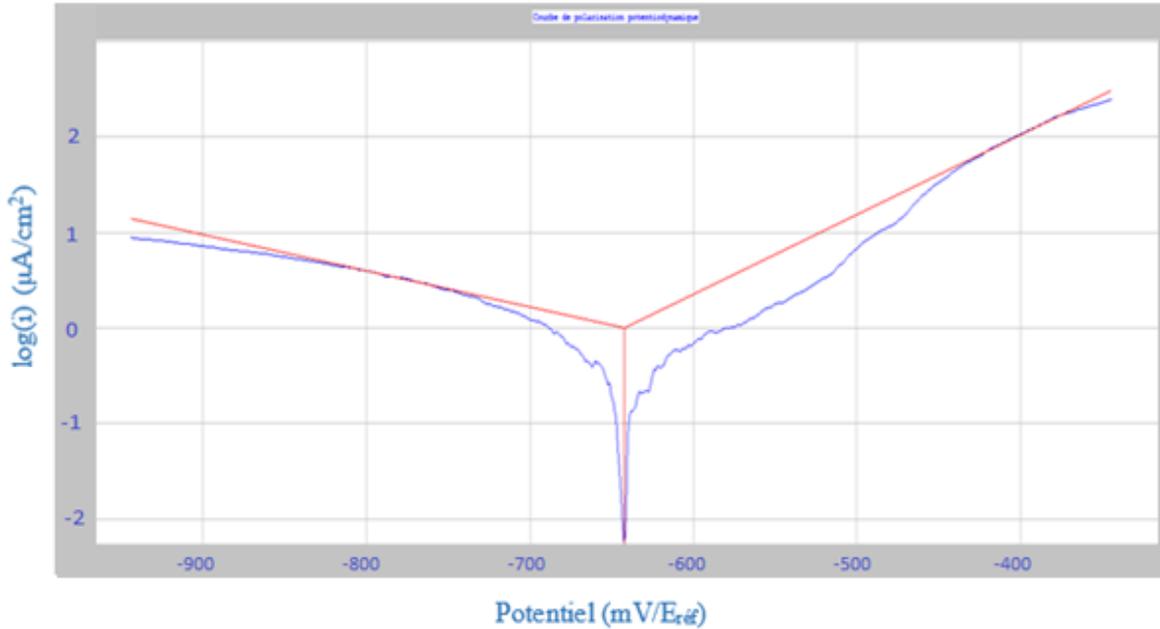


Figure V.7: La Courbe de polarisation et les droites de Tafel à 45°C.

D'après le tracé de la droite de Tafel anodique et cathodique on trouve :

E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- 642,5	1,0

- **Le calcul de la vitesse de corrosion**

D'après la loi de Faraday on a

$$V_{\text{corr}} = \frac{A_M \times I_{\text{corr}}}{n \times F} = \frac{27 \times 1 \times 10^{-6}}{3 \times 96500} = 9,32 \times 10^{-11} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

On divise sur la masse volumique on trouve :

$$\rho = 2,7 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$V_{\text{corr}} = 10,9 \text{ } \mu\text{m}/\text{an.}$$

- **La détermination de la résistance de polarisation**

A partir des droites de Tafel les pentes cathodique et anodique sont

$$|b_c| = 0,26 \text{ V/ unité de log décimal (I)}$$

$$|b_a| = 0,24 \text{ V/ unité de log décimal (I)}$$

D'après l'équation (II.17)

$$R_p = 54,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$$

Tableau V.2: Les paramètres de corrosion à 45°C.

Paramètres de corrosion	Valeurs
E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	-642,5
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1,0
V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	10,9
R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	54,3

V.3.3 Représentation des courbes de l'impédance à 45°C

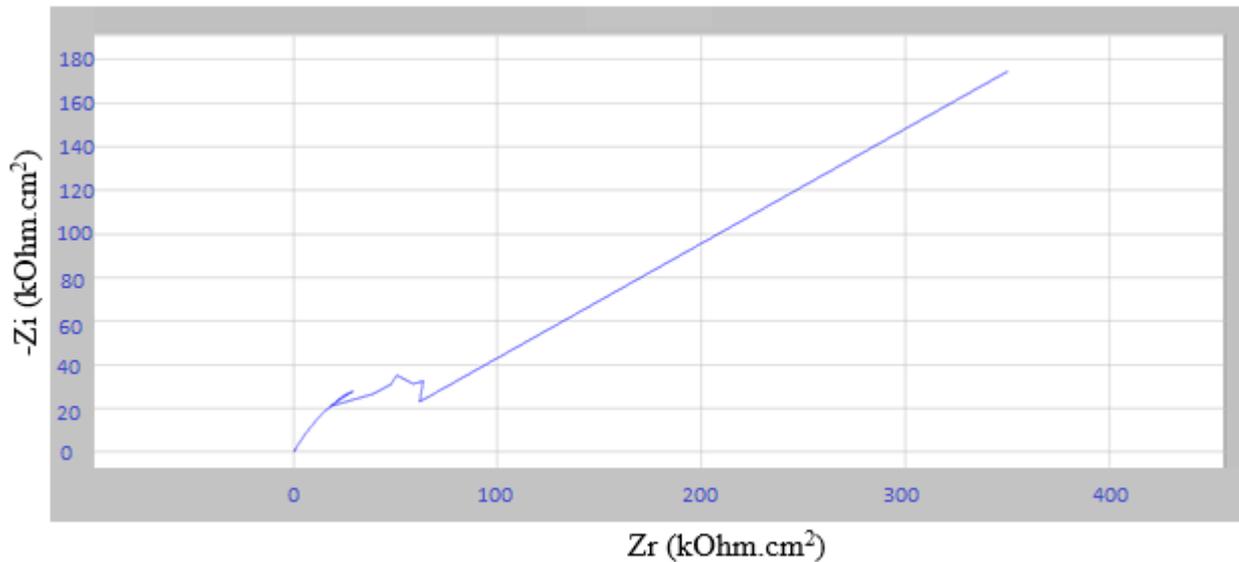


Figure V.8: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 45°C.

Selon la figure V.8 le diagramme de nyquist est composé de deux domaines :

À hautes fréquences, le diagramme montre un demi-cercle irrégulier qui représente une boucle capacitif liée au phénomène de transfert de charges et la croissance du film d'oxyde dans les pores modélisé par un CPE, avec résistance de l'électrolyte $R_e = 0,198 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$, la résistance de transfert de charges $R_{tc} = 82,5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$.

À basse fréquences, le diagramme de Nyquist, est une droite dont la pente est proche de 1 (un angle de 45° par rapport à l'axe des réels). A cause de la domination des phénomènes liés à la diffusion à travers les pores. Cette impédance correspond à celle de warburg.

- **Le circuit électrique équivalent**

D'après l'interprétation des courbes d'impédance nous avons proposé un circuit électrique équivalent qui représente l'interface électrochimique sous contrôle de transfert de charge avec diffusion (modèle de Randles) illustré sur la figure V.9.

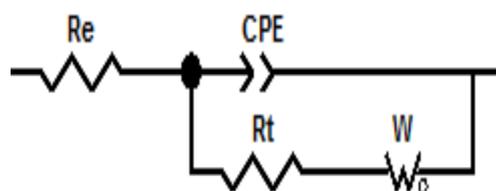


Figure V.9: Représentation du circuit électrique équivalent à 45°C.

V.4 Résultats des essais réalisées à 90°C

Le troisième essai sur l'échantillon a été effectué dans un milieu constitué d'une solution d'eau extra pur du circuit primaire du réacteur NUR, à une température de 90°C et un pH de 7.

V.4.1 open circuit potentiel à 90°C

La variation du potentiel libre en fonction du temps de l'échantillon à T=90°C est représentée dans la figure suivante (Figure V.11) :

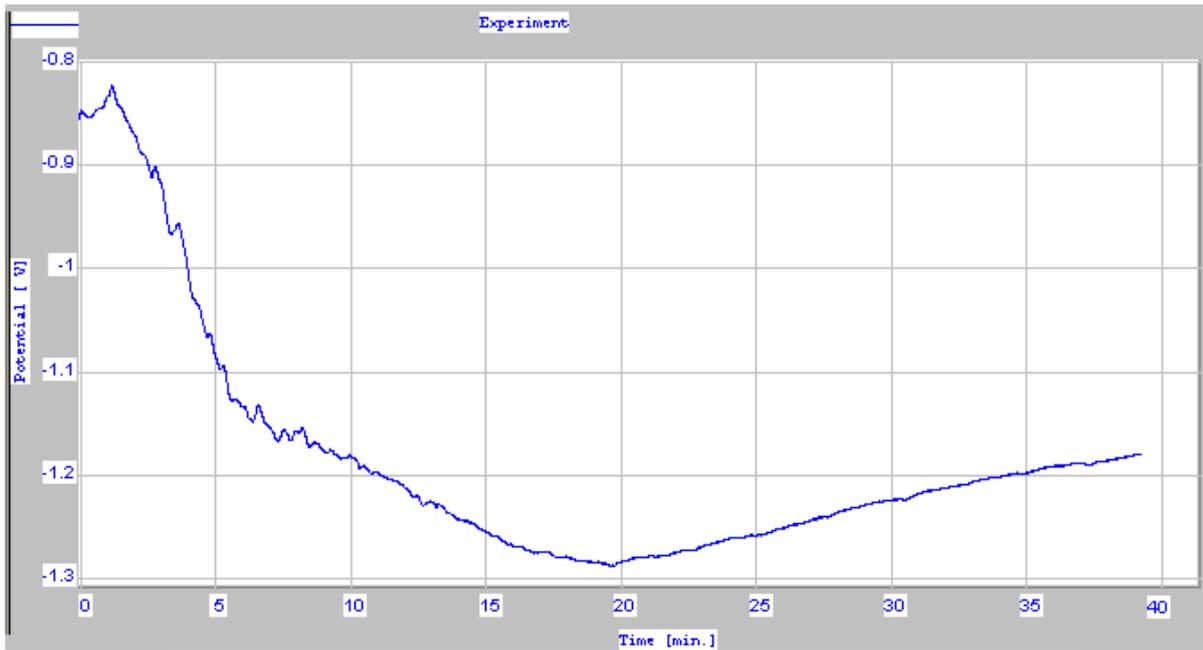


Figure V.10: la variation du potentiel libre en fonction du temps à 90°C.

A partir de la courbe potentiel-temps (Figure V.11) nous observons une chute du potentiel vers des valeurs plus négatives (anodiques) jusqu'à une valeur de -1290 mV/E_{réf.}. Après 19 min les valeurs commencent à remonter et se stabilisent après 35 min à un potentiel de -1190 mV/E_{réf.}. Cette variation est due à la dégradation du métal suivie par la formation d'une couche protectrice, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

V.4.2 Représentation de la courbe de polarisation à 90°C

La courbe de polarisation à T = 90 °C est représentée dans la figure V.12.

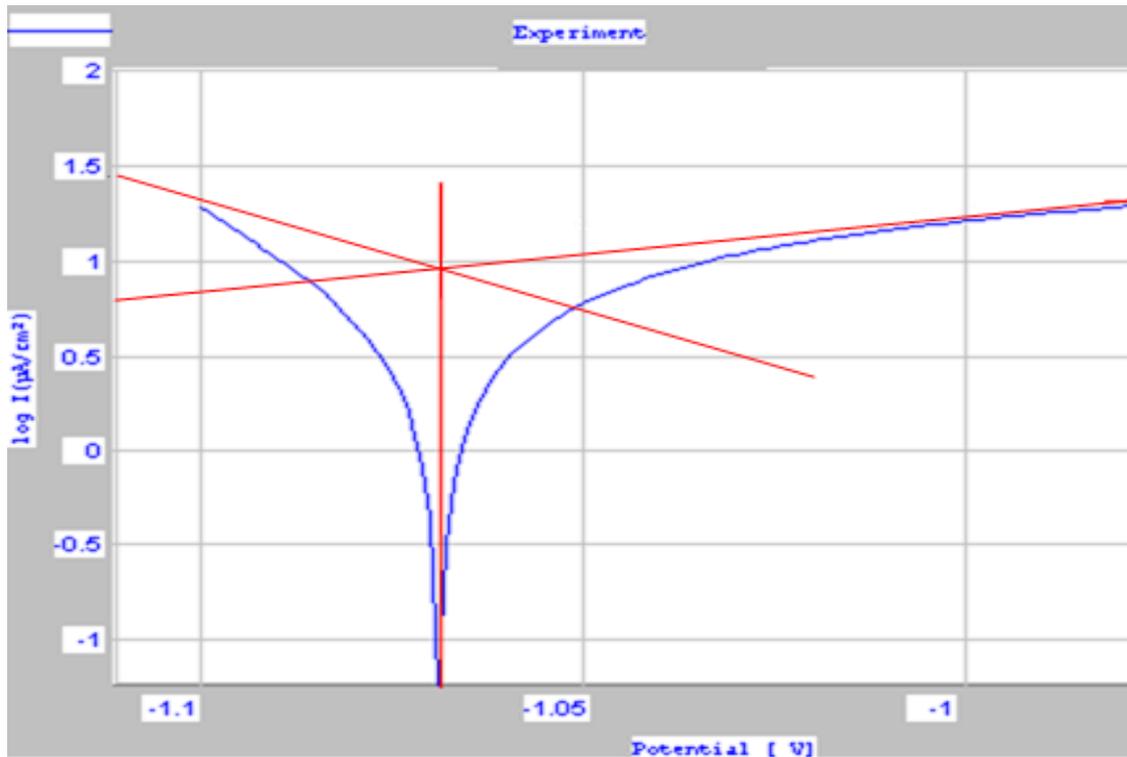


Figure V.11: La Courbe de polarisation et les droites de Tafel à 90°C.

D'après le tracé de la droite de Tafel anodique et cathodique on trouve :

E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
-1069	8,31

- **Le calcul la vitesse de corrosion**

D'après la loi de Faraday on a

$$V_{\text{corr}} = \frac{A_M \times I_{\text{corr}}}{n \times F} = \frac{27 \times 8,31 \times 10^{-6}}{3 \times 96500} = 7,75 \times 10^{-10} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

On divise sur la masse volumique on trouve :

$$\rho = 2,7 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$V_{\text{corr}} = 90,52 \text{ } \mu\text{m}/\text{an}.$$

- **La détermination de la résistance de polarisation**

A partir des droites de Tafel les pentes cathodique et anodique sont

$$|b_c| = 0,08 \text{ V/ unité de log décimal (I)}$$

$$|b_a| = 0,21 \text{ V/ unité de log décimal (I)}$$

D'après l'équation (II.17)

$$R_p = 3,03 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$$

Tableau V.3 :Les paramètres de corrosion à 90°C.

Paramètres de corrosion	Valeurs
E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	-1069
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	8,31
V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	90,52
R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	3,03

V.4.3 Représentation des courbes de l'impédance à 90°C

Les diagrammes d'impédance électrochimiques à 90 °C sont présentés dans le plan de nyquist (La figure V.13).

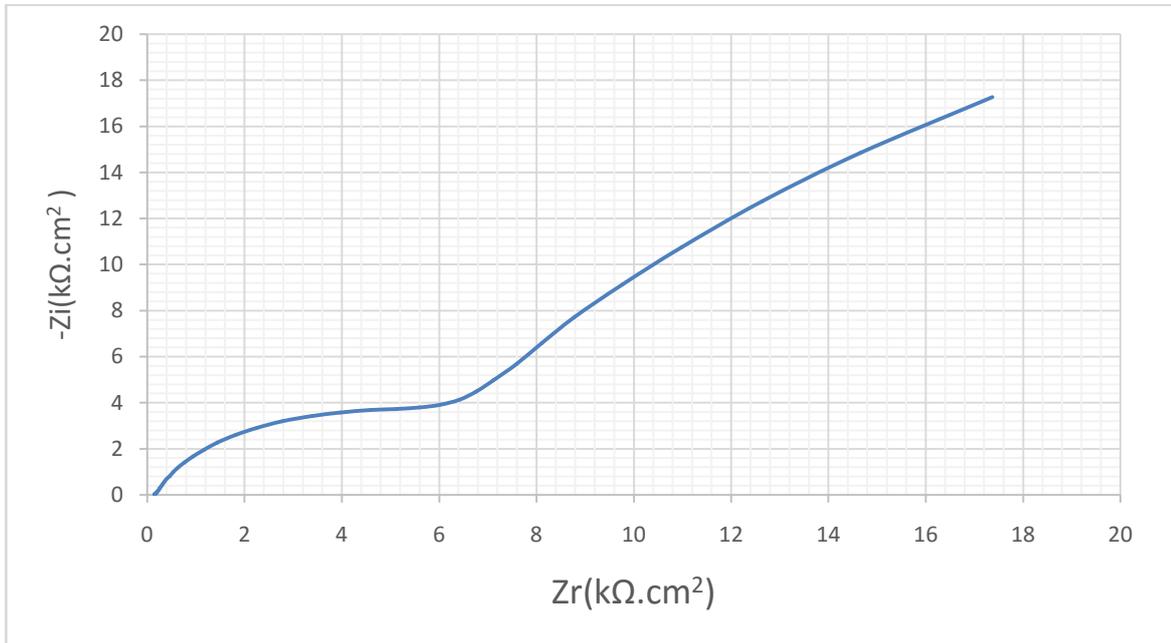


Figure V.12: Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 90°C.

A $T = 90\text{ °C}$, le diagramme d'impédance est en fait le même que celui de $T = 45\text{ °C}$, ce qui explique la présence des mêmes phénomènes : à basses fréquences la droite de Warburg liée aux phénomènes de diffusion et à hautes fréquences un demi-cercle qui représente le comportement capacitif. Celui-ci est faible par rapport au deuxième essai, avec résistance de l'électrolyte $R_e = 0,15\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, la résistance de transfert de charges $R_{tc} = 4,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

- **Le circuit électrique équivalent**

D'après l'interprétation des courbes d'impédance nous avons proposé un circuit électrique équivalent qui représente une interface électrochimique sous contrôle de transfert de charge avec diffusion (modèle de Randles) illustré sur la figure V.14.

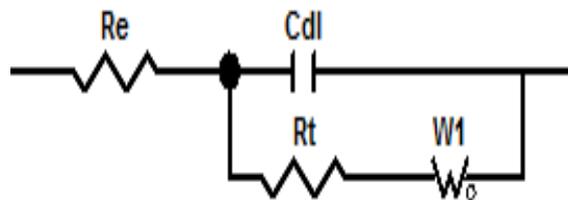


Figure V.13: Représentation du circuit électrique équivalent à 90°C.

Après la modélisation avec le logiciel ZView on arrive à la superposition du fit avec notre diagrammes :

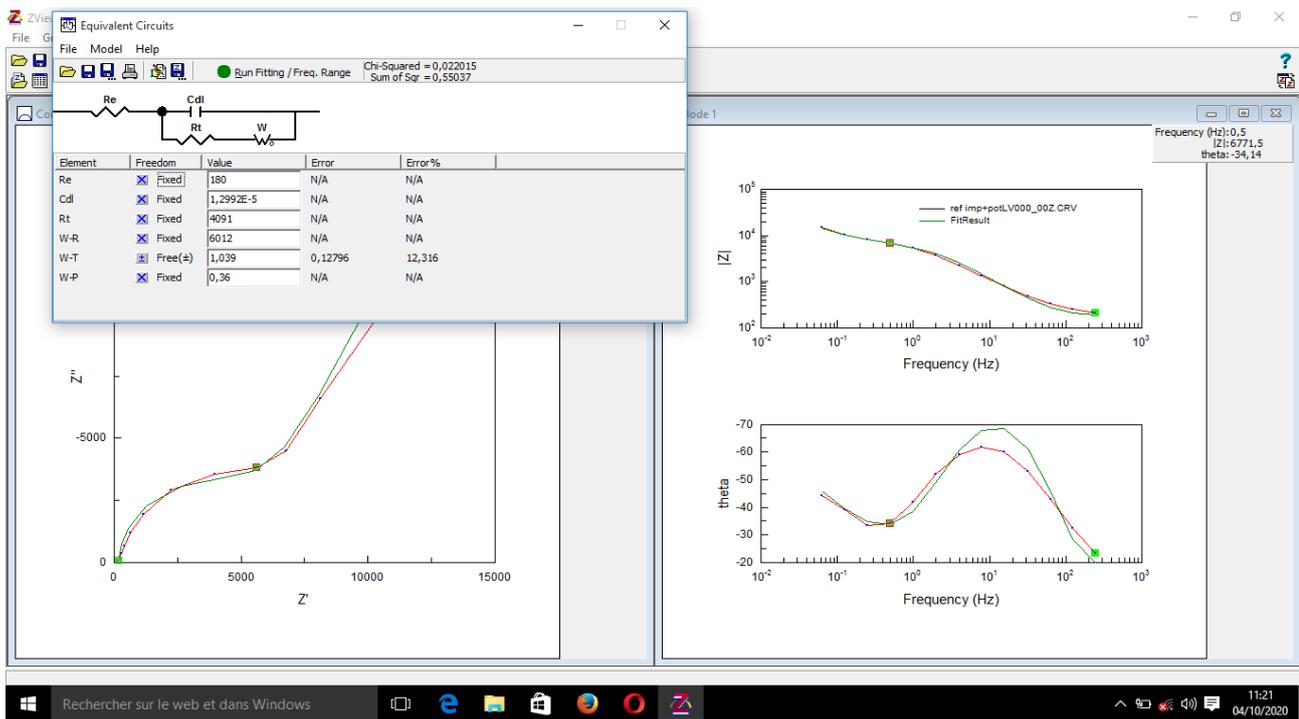


Figure V.14: la simulation des diagrammes d'impédance à 90°C.

Les valeurs obtenues sont : $W-R= 6,01 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $W-P= 0,36$ et $W-T= 1,039$.

$$C_{dl} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Tableau V.4: tableau comparatif regroupant les principaux paramètres du processus de corrosion à différentes températures.

Température		Valeurs
T =21°C	E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	-616
	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,8
	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	8,7
	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	122,4
T =45°C	E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	-642,5
	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1,0
	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	10,9
	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	54,3
T =90°C	E_{corr} (mV/ $E_{\text{réf}}$)	-1069
	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	8,31
	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	90,52
	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	3,03

D'après le tableau V.4 nous observons qu'avec l'augmentation de température le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives (moins noble) et l'intensité de courant (I_{corr}) vers des valeurs plus grandes ce qui signifie l'augmentation remarquable de la vitesse de corrosion ce qui peut s'expliquer par la quantité d'oxygène dissous qui commence à faire défaut. D'autre part, on a une diminution sensible de la résistance de polarisation ce qui confirme l'augmentation de la vitesse de corrosion.

Cette comparaison n'est pas suffisante donc il faut passer à des valeurs des résistances détaillées pour bien comprendre les phénomènes.

Tableau V.5: les paramètres déterminés à partir de technique non stationnaire (SIE) à différentes températures.

Températures	Re ($k\Omega.cm^2$)	Rtc ($k\Omega.cm^2$)	Rw ($K\Omega.cm^2$)
T=21°C	0,215	122,0	-
T=45°C	0,198	82,5	-
T=90°C	0,150	4,1	6,01

A partir du tableau nous observons que la résistance de l'électrolyte diminue avec l'augmentation de la température qui est inversement proportionnelle à la conductivité de la solution (une forte capacité de la solution à faire passer un courant électrique aux températures élevées contrairement à températures basses) et par conséquent une augmentation de l'agressivité de l'électrolyte.

La diminution de la résistance de transfert de charge R_{tc} montre des surfaces de plus en plus actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de moins en moins difficile, indiquant que la résistance de transfert de charge à 90°C est très faible par rapport aux autres températures. Donc la diminution de la résistance totale et l'augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de l'augmentation de la température.

CONCLUSION

Conclusion

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire a pour but l'étude de la corrosion d'une plaque en aluminium série 6000 (Al 6061) dans une solution d'eau extra pure du circuit primaire du réacteur NUR de Draria à des différentes températures.

Dans la première partie nous avons utilisé les méthodes stationnaires (ocp, la courbe de polarisation) à fin de connaître l'influence de la température sur les paramètres de la corrosion. Comme ces techniques sont limitées nous avons utilisé par la suite les techniques non stationnaires (Spectroscopie d'impédance électrochimique) pour comprendre les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal-solution.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse augmente avec l'augmentation de la température à cause de la diminution de la résistance. Entre 21 et 45 °C il n'y a pas un grand changement des valeurs, la vitesse varie de 8.7 à 10.9 $\mu\text{m}/\text{an}$. À 90 °C la variation est importante, de 10.9 à 90.52 $\mu\text{m}/\text{an}$. À partir de l'interprétation des diagrammes de nyquist, à 21°C le système est purement capacitif contrairement à 45 et 90 °C où le système est sous contrôle du phénomène de diffusion.

Dans la dernière partie nous avons proposé des circuits électriques équivalents à partir de l'interprétation des diagrammes d'impédance. À 21°C le système est purement capacitif, le circuit électrique est composé d'une résistance d'électrolyte, d'un CPE et de la résistance de transfert de charge. À 45°C et 90°C le diagramme d'impédance montre la présence du phénomène de diffusion représenté par l'impédance de Warburg. Les valeurs des éléments du circuit électrique équivalent sont déterminées par une analogie via le logiciel ZView.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1. **F.GHOMARI.** Science des matériaux de construction université aboubekr belkaid.
2. **H.LEIRIS.** Métaux et alliages autres que les aciers et les fontes, Tome II, Masson et cie éditeurs. Pp 71-92. 1971.
3. **J. BARRALIS, G. MAEDER.** Précis de métallurgie, Communications actives 5ème édition (Paris,1975). Pp 11-14.
4. **S. MECHERI.** Etude des réactions des Transformations de phase dans les alliages d'aluminium sous forme des tôles mémoire de master université mentouri-constantine 2007.
5. **J.P. BAILON, J. M. DORLOT.** Des Matériaux, par presses internationales Polytechniques, pp. 227-242 et 512-520, réimpression, automne, 2004, Canada.
6. **A. MAY.** Etude du comportement cyclique et de l'endommagement par fatigue d'un alliage d'aluminium anisotrope de type 2017A doctorat école militaire polytechnique et institut national des sciences appliquées de rouen, 2013.
7. **M. REBOUL.** Mémoires et Études Scientifiques, Revue de Métallurgie, Pp 61-74, 1987.
8. **M. COLOMBIE.** matériau métallique, 2ème édition, Paris 2008, pp.352-355.
9. **R.DEVELAY.** Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés M440.
10. **D. LAADJAL.** Alliage d'aluminium-évolution de la microstructure et propriétés mécaniques mémoire université badji mokhtar- annaba, 2018.
11. **S. AUDISIO.** le livre multimedia de la corrosion ii édition, 2007.
12. **M.POURBAIX.** Diagramme potentiel-pH de l'aluminium. In: Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France: GAUTHIERVILLARS & Cie, pp. 169- 172. (1963).
13. **J. O'M. Bockris, Lj. V. Minevski.** On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys. Journal of Electroanalytical Chemistry vol.349, n° 1-2, Pp.375-414, 1993.
14. **K.SORAY.** Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3% en poids de NaCl. Thèse Magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

15. **J. FRIEDEL.** Crystallographica« les dislocations » Volume 10, Part 7 (July 1957).
16. **A.MAUREL.** Série galvanique de différents matériaux dans l'eau de mer, 2006.
17. **E.L.DIN-STIRBU.** Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage. Thèse doctorat. Université de Pitesti de Institut National des Sciences Appliquées, Lyon –France.
18. **M. REBOUL , R. DEVELAY.** Corrosion des alliages d'aluminium. Techniques de l'Ingénieur. COR325,2005.
19. **P.DELAHAY.** Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Interscience Publishers. 1966.
20. **R.ROSSET.** « Conduction, Processus faradiques et non faradique », Technique de l'ingénieur. Fascicule J 1804.
21. **J. BESSON.** précis de la thermodynamique et cinétique électrochimique. 1984.
22. **D.LANDOLT.** corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997.
23. **B. TRÉMILLON, G. DURAND.** électrochimie : lois régissant les processus (technique de l'ingénieur). 2005.
24. **AJ. BARD & LR. FAULKNER.** “Electrochimie : Principes, méthodes et applications”.MASSON. Paris : s.n., 1983.
25. **W.BERKANI, B.HACHMAOUI.** Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents, Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant.Mémoire de Master.Université A. Mira Bejaia.Algérie. 2014.
26. **A. NOUICER.** Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface. (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de universite mentouri de constantine). 2009.
27. **E. DU TREMOLET DE LACHEISSERIE.** « Magnétisme: Fondements ». Edition EDP sciences. 2000. p. 14.
28. **L. DIGUET.** « Protection contre la corrosion par des revêtements fluorés. Etude par voie électrochimique ». Thèse Doctorat : Université Paris VI. 1996. p. 249.
29. **C. VARGEL.** « Corrosion de l'aluminium ». Première édition.Dunod, Paris. 1999.

30. **J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT , J. TALBOT.** « Métallurgie général », 2eme édition. 1984.
31. **DJ.DJEZIRI.** Comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique. Mémoire de magister à l'ENP. 2007.
32. **S.BOURDREUX.** Agrégation de Physique. Notion d'électrode.Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand. 2003.
33. **T. MONSEMPES.** «Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphteniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion.» Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon. France. 2000.
34. **C. RIBAUT.** «Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée.» Thèse de Doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier. France. 2008.
35. **Y. AIT JAUD, C. DEHOUCHE .** Etude d'un procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de films de dioxyde de manganèse.Mémoire de Master.Université Abderrahmane Mira-Bejaia.Algérie. 2019.
- 36.**Y.GASMIA, A.ZABI.** Spectroscopie d'impédance électrochimique Etude et Application.Mémoire de Master.Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued.Algérie. 2017.
37. **C. GABRIELLI.** Identification of electrochemical processes by fréquence réponse analysais. Rapport technique 004/83. Solartron. 1998.
38. **R.W-WEI HSU, C.C. YANG, C.A. HUANG, Y.S. CHEN.** Electrochemical corrosion properties of Ti– 6Al–4V implant alloy in the biological environment, Materials Science and Engineering, A380 100–109, 2004.
39. **J. PAN, D. THIERRY, C. LEYGRAF.** Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution, Blue coloration and clinical relevance, 30393, 1996.
40. **J.B. JORCIN.** Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse ,2007.
41. **I. LOUNIS, K.CHERAITIA.** Interprétation des diagrammes de Nyquist et modélisations par des circuits électriques.Mémoire de Master. Universite des sciences et de la technologie houari boumediene alger.algérie. 2019.