

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

1/96

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Métallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Etude du comportement électrochimique d'un
alliage d'argent à 5% de cuivre en relation
avec le mode d'élaboration.*

Proposé par :

Y. KHELFAOUI

Etudé par :

S. BOUFLIGHA

Dirigé par :

Y. KHELFAOUI

PROMOTION

Juin 96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Métallurgie*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Etude du comportement électrochimique d'un
alliage d'argent à 5% de cuivre en relation
avec le mode d'élaboration.*

Proposé par :

Y. KHELFAOUI

Etudié par :

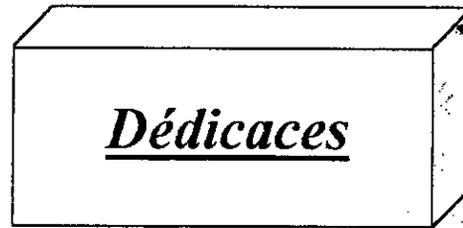
S. BOUFLIGHA

Dirigé par :

Y. KHELFAOUI

PROMOTION

Juin 96



*Je dédie ce modeste travail,
A mes très chers parents,
A mes frères et soeurs,
et à tous ceux qui me sont chers.*

Remerciements

Je tiens à remercier mon promoteur monsieur Y.KHELFAOUI pour l'aide et les conseils qui ma donné durant ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur ABDELMADJID KASSER pour l'aide durant la préparation des échantillons.

Je profite de cette occasion pour remercier tous les enseignants qu'ont contribué à ma formation.

Je remercie également le président du jury, et les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je n'oublierais pas de remercier mes collègues et les membres de ma famille qui m'ont encouragé durant la préparation de ce mémoire.

Résumé

La technique des courbes de polarisation a été utilisée dans ce travail, pour étudier le comportement électrochimique de deux alliages d'argent à 5 % de cuivre en relation avec leur mode d'élaboration (c'est-à-dire la structure) en présence des différents milieux. Avant de réaliser ces courbes, les échantillons sont soumis à une étude métallographique.

Liste des symboles utilisés

i : densité de courant

i_a : densité de courant anodique

i_c : densité de courant cathodique

i_{corro} : densité de courant de corrosion

α, β : coefficients d'échange à travers la double couche

F : Coefficient de FARADAY

n : valence du métal

R : constante universelle des gaz

T : température absolue

b_a, b_c : constantes de TAFEL

I_p : courant de passivation

η_R : Surtension de résistance

η_A : Surtension anodique

η_C : Surtension cathodique

K_e : Constante d'équilibre

a_M : Activité du métal M

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.	
I Généralités sur la corrosion :	
I - 1 phénomène de corrosion.....	02
I - 1-1 corrosion électrochimique.....	02
I - 1-2 corrosion localisée :	03
I-1-2-1 corrosion par piqûres.....	03
I-1-2-2 corrosion sélective.....	04
I-1-2-3 corrosion sou tension.....	04
I - 2 phénomène de polarisation.....	05
I - 2 -1 polarisation d'activation.....	05
I - 2-2 polarisation de concentration.....	05
I - 2-3 polarisation de résistance.....	06
I - 3 Effets de certains facteurs sur la corrosion.....	07
I - 3-1 Influence Nacl.....	07
I -3-2 Influence de pH.....	08
I -3-3 Influence de mode d'élaboration.....	09
I - 4 passivation et transpassivation	10
I -4-1 phénomène de passivation.....	10
I -4-2 transpassivation	11
I -4-3 condition nécessaire pour la corrosion d'un métal.....	12
I -5 Etude du comportement électrochimique des métaux.....	13
I -5-1 Etude thermodynamique.....	13
I -5-2 Etude électrochimique.....	15
I -5-3 courbes de polarisation	15
I -5-4 détermination de la vitesse de corrosion	17
CHAPITRE II : Matériau et technique expérimentales	
2 -1 Introduction	18
2 -2 Matériaux étudiés.....	18
2 -3 Technique expérimentales.....	19
2 -3-1 Métallographie.....	19
2 -3-1-1 polissage.....	19
2 -3-1-2 l'attaque électrochimique.....	19
2 -3-2 préparation d'échantillon de travail.....	20
2 -3-3 Microscope optique.....	20
2 -4 Appareillage et réactifs.....	20
2 -4-1 Appareillage.....	20
	21

2-4-2 Réactifs.....	21
2-5 Technique opératoire.....	23
2-6 Testes de préliminaires.....	23
2-6-1 Testes de fiabilité du potentiostat.....	24
2-6-2 vitesse de balayage.....	24
2-6-3 Etude potentiométrique.....	
 CHAPITRE III Résultats obtenus et discussions	25
III -1 Introduction.....	25
III -2 Etude Métallographique.....	26
III -3 Etude électrochimique.....	31
III -4 Interprétation des résultats.....	31
III -4-1 Etude électrochimique.....	34
III -4-2 Influence de la structure.....	38
III -4-3 Influence de NaCl.....	44
III-4-4 Influence de borate de sodium.....	47
Conclusion générale.....	48
Références bibliographiques.....	

Introduction générale

L'argent est l'un des métaux les plus importants, d'après sa position privilégiée parmi le groupe des métaux précieux en plus de sa classification concernant le comportement électrochimique. Mais sa mauvaise résistance à la déformation pose un grand problème pour son utilisation dans divers milieux industriels.

L'addition d'une faible teneur d'un élément durcissant comme le cuivre, permet d'augmenter sa résistance mécanique sans diminuer de sa préciosité et de sa résistance à la corrosion.

Le métal utilisé pour notre étude est un alliage à base d'argent à 5% de cuivre. Ce type d'alliage se trouve utilisé dans les domaines artistique, orfèvre, ainsi dans la fabrication des contacts électriques...etc.

Notre travail consiste à étudier le comportement électrochimique de deux alliages d'argent à 5% de cuivre, l'un élaboré par la métallurgie des poudres, et l'autre préparé par la métallurgie classique, en présence des différents milieux.

Notre objectif est de mettre en évidence les effets de différents facteurs en relation avec la structure, donc le mode d'élaboration, sur la résistance à la corrosion.

Ce mémoire sera présenté en trois chapitres :

- Un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique.
- Un deuxième chapitre où nous présentons les matériaux et les techniques expérimentales utilisées.
- Un troisième chapitre réservé à la présentation des résultats expérimentaux et aux discussions.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale et les références bibliographiques.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Généralités sur la corrosion :

I -1 Phénomène de corrosion :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés. Elle résulte de l'exposition du métal à un milieu actif. Ce phénomène se manifeste par des réactions interfaciales irréversibles d'origine chimique ou électrochimique, à cause de l'existence d'une hétérogénéité, soit dans le métal lui-même soit dans le milieu corrodant. La théorie de^{la} corrosion est fondée sur le principe suivant : toute cause qui tend à déplacer l'équilibre en favorisant la mise en solution du métal sous forme d'ions engendre la corrosion [4].

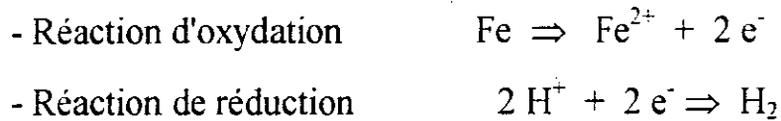
Elle se traduit par altération de la surface, diminution de poids et affaiblissement des propriétés mécaniques.

La corrosion d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion : Corrosion chimique, électrochimique et corrosion biochimique.

I-1-1 Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est un ensemble des réactions d'oxydo-réduction qui mettent en échange des électrons à travers l'interface métal-solution. Cette dégradation résulte de l'existence d'un gradient de potentiel entre les électrodes ainsi que de l'existence d'un gradient de concentration d'ions métalliques au niveau de l'interface métal-solution.

Les réactions de base qui produisent la corrosion métallique pour le fer, selon la théorie du potentiel mixte sont :



Cette dernière peut se produire au voisinage de la cathode dans une solution exempte d'oxygène, on peut avoir un autre type de réaction de réduction en plus qui peut se produire en présence d'oxygène dissous en solution :



I-1-2 Corrosion localisée :

Ce type de corrosion désigne une attaque locale d'une surface passive, elle se manifeste par la formation de petites cavités, avec le temps l'aspect de la surface est devient tout à fait rigoureux.

I-1-2-1 Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres affecte généralement les métaux et les alliages passifs, elle désigne une attaque locale d'une surface passive au contact d'une solution en présence d'ions agressifs, comme les ions chlorures Cl^{-} . La figure (1,1), représente schématiquement le mécanisme de corrosion par piqûres.

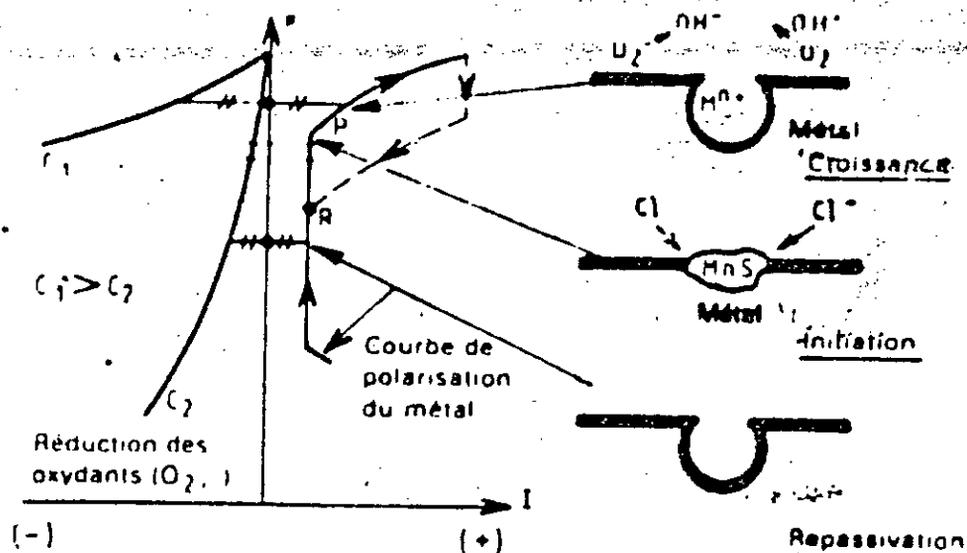


Figure (1,1) Représentation schématique de la piqûration [16]

I-1-2-2 Corrosion sélective :

Elle consiste en la dissolution préférentielle d'un ou plusieurs constituants d'un alliage métallique. Ce type de corrosion peut avoir lieu lorsqu'il y a un écart important entre les potentiels des deux éléments, comme par exemple l'alliage or-cuivre qui subit une dissolution sélective du cuivre dans une solution de sulfate [8].

I-1-2-3 Corrosion sous tension :

Ce type de corrosion est engendré par l'action combinée d'une contrainte mécanique, d'origine interne ou externe avec un milieu corrosif spécifique. une

telle corrosion se manifeste sous l'action de fissures, qui peuvent être, soit intergranulaire, ou transgranulaire.

I-2 Phénomène de polarisation :

Le phénomène de polarisation en électrochimie s'explique par l'évolution du potentiel d'une des deux électrodes en fonction de l'intensité du courant. Ce dernier est d'origine extérieure ou galvanique. Le phénomène de polarisation peut être cathodique comme il peut être anodique selon la tendance des électrons, respectivement près ou loin de l'électrode.

On distingue la polarisation d'activation, de concentration et la polarisation de résistance.

I-2-1 Polarisation d'activation :

La polarisation d'activation intervient souvent dans les phénomènes de corrosion, elle correspond aux variations d'énergie libre de l'interface métal-solution, liées à la cinétique de transfert des charges au cours de l'oxydation ou de la réduction du métal.

I-2-2 Polarisation de concentration :

Elle résulte de l'existence d'un gradient de concentration des réactifs et des produits, au niveau de la surface de contact métal-solution. D'après la loi de Fick [8] cette différence de concentration provoque une diffusion d'ions vers l'électrode à travers la couche diffuse. L'intensité de courant tend vers une valeur

limite très sensible à l'agitation, ceci, lorsque la vitesse de diffusion d'ions limite la vitesse de réaction d'électrode.

I-2-3 Polarisation de résistance :

La chute ohmique de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est due au comportement chimique de la solution entourant l'électrode ainsi, qu'à l'existence d'une couche passive recouvrant la surface de l'électrode de travail. Cette couche peut être un oxyde, un hydroxyde, ou un gaz comme l'hydrogène absorbé, ces derniers forment un obstacle au passage du courant anodique.

La surtension de résistance est donnée par la relation suivante.

$$\eta_R = R I_{\text{corr}}$$

Où :

R : Résistance ohmique .

I_{corr} : Intensité du courant de corrosion.

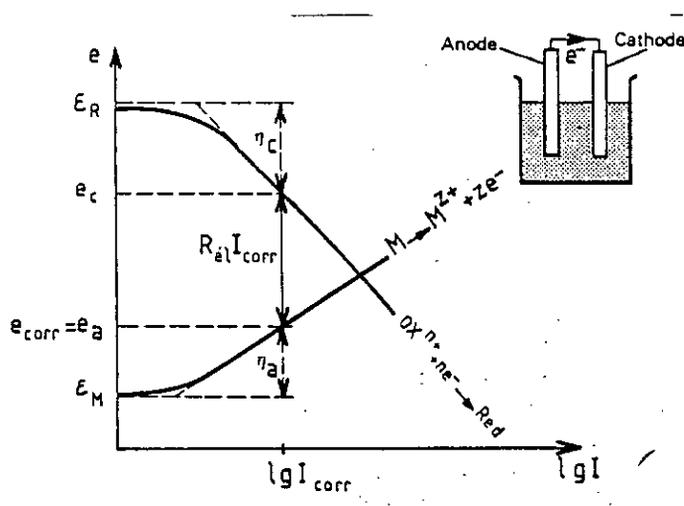


FIG (1,3) Diagramme d'Evans E (lg I) : cas ou $R_{el} \neq 0$ [16]

I-3 Effets de certains facteurs sur la corrosion :

I-3-1 Influence de NaCl :

L'importance de la stabilité de l'argent illustrée dans le diagramme potentiel-PH montre que l'argent est parfaitement stable en présence d'eau, à cause de la formation d'une pellicule passivante d'oxyde d'argent (Ag_2O) et d'un hydroxyde d'argent. Ces films ont été mis en évidence par TAYLOR [4] pendant la polarisation anodique d'argent en solution de NaOH. Mais en présence de chlorure Cl^- en solution, selon KHODAKOV [19], il n'y a aucune interaction entre Ag^+ et Cl^- seulement lorsqu'ils se combinent ^{pour} former des complexes AgCl déposés sur le film. Ces ions pénétrant sur le film empêchent la solubilité d'oxygène en solution et favorisant ainsi le mécanisme de passivation, soit par changement de place avec l'oxygène ou en pénétrant à travers des pores, ou d'autres défauts existants dans le film. D'après CHARLOT [15], ces complexes subiront une réduction à des potentiels élevés, et l'argent subit une oxydation anodique.

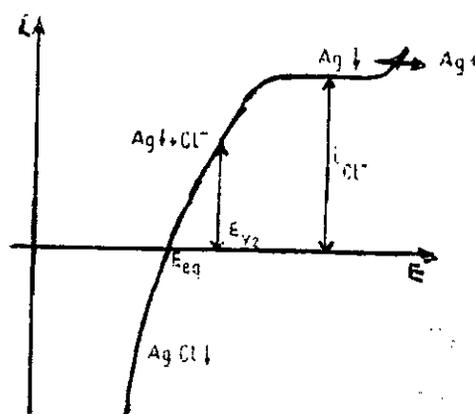


FIG (1,4) Systeme $\text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ [15]

La dépolarisation est devenue plus rapide avec l'augmentation de concentration des ions de chlorure Cl^- figure (1,5).

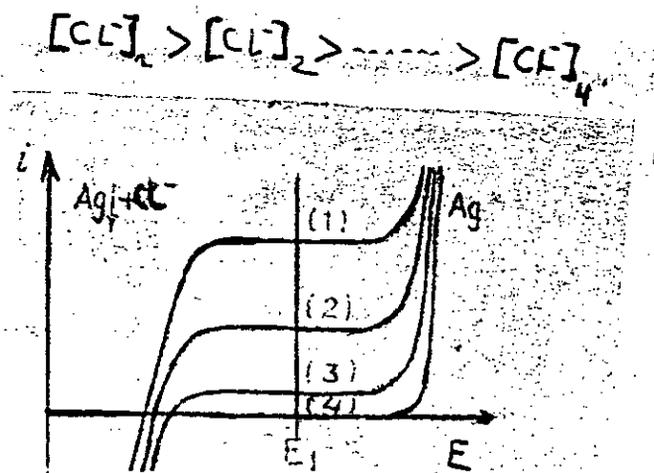


FIG. (1,5) Système $\text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$ [15]

La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration de Cl^- , à partir du potentiel E_1 on peut obtenir une disparition complète des ions Cl^- .

I-3-2 Influence du PH :

L'effet de l'acidité ou de la basicité du milieu sur le comportement électrochimique de système argent-eau, est illustré dans le diagramme E-PH; figure (1,9).

En milieu acide dont le $\text{PH} < 6,3$ la vitesse de corrosion varie de manière inverse avec l'augmentation du PH puis elle devient indépendante du PH. entre 7 et 12, où on a la formation d'une pellicule d'oxyde Ag_2O . Dans un milieu où le $\text{PH} > 12$ il ya formation ^{d'un} nouveau oxyde AgO qui recouvre la couche précédente, ce qui engendre une diminution de la vitesse de corrosion. Ces

propriétés ont été établis par HICHLING et TAYLOR [4], pendant la polarisation de l'argent en dans une solution de NaOH.

I-3-3 Influence du mode d'élaboration :

La différence du mode d'élaboration se trouve seulement au niveau de la microstructure. Le métal élaboré par la métallurgie des poudres (M.D.P) est généralement caractérisé par une structure poreuse, homogène, dont la taille des pores et celle de grains, varie avec le temps et la température de recuit, ainsi qu'avec la pression de compactage. Mais le métal obtenu par la métallurgie classique à une porosité presque nulle.

Le diagramme d'équilibre du système Ag-Cu, illustré dans la figure (1,6), montre les différentes phases présentées.

L'analyse d'image réalisée par le biais du microscope électronique à balayage permet de mettre en évidence la présence de deux phases, l'une sombre sur un fond de matrice marron, dont les compositions sont données dans les tableaux suivants :

ELEMENTS	Ag	Cu
COMPOSITION MASSIQUE (%)	99,38	0,62

Tableau I : Composition de la matrice [18]

ELEMENTS	Ag	Cu
COMPOSITION MASSIQUE (%)	9,26	90,68

Tableau II : Composition de la phase sombre [18]

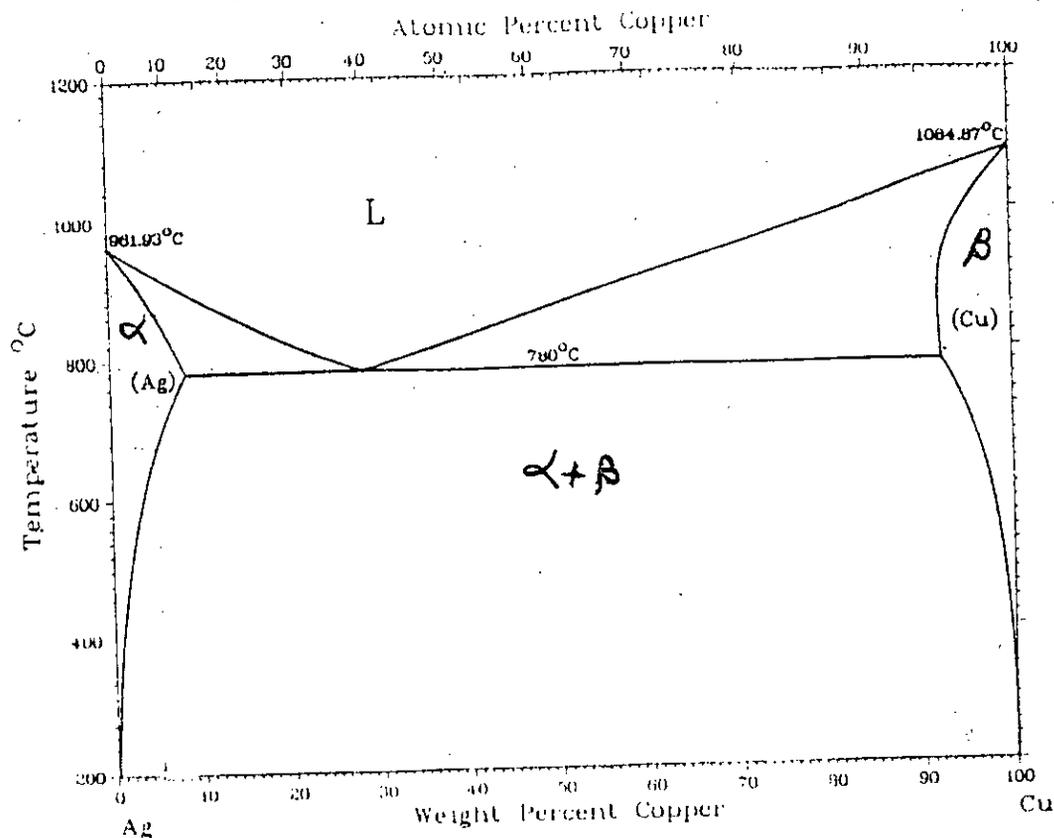


Figure (1,6) Diagramme d'équilibre Ag-Cu [3]

I.4 Passivation et transpassivation :

I.4.1 Phénomène de passivation :

La plupart des métaux précieux et les alliages qui résistent bien à la corrosion se trouvent généralement à l'état passif [7]. D'après le diagramme simplifié de Pourbaix fig(1,9) l'argent peut être passivable, c'est-à-dire capable de former un composé insoluble sous forme d'une couche protectrice qui est déposée à la surface de contact métal-solution, théoriquement les courbes de polarisation d'un métal passivable comporte généralement trois domaines, actif, passif, et transpassif (figure (1,7)).

- le Domaine actif correspond à la dissolution du métal.

- Domaine passif où le métal est protégé par une couche protectrice.
- Domaine transpassif où il y a un dégagement d'oxygène qui tend à altérer le film de passivation et accélérer la corrosion.

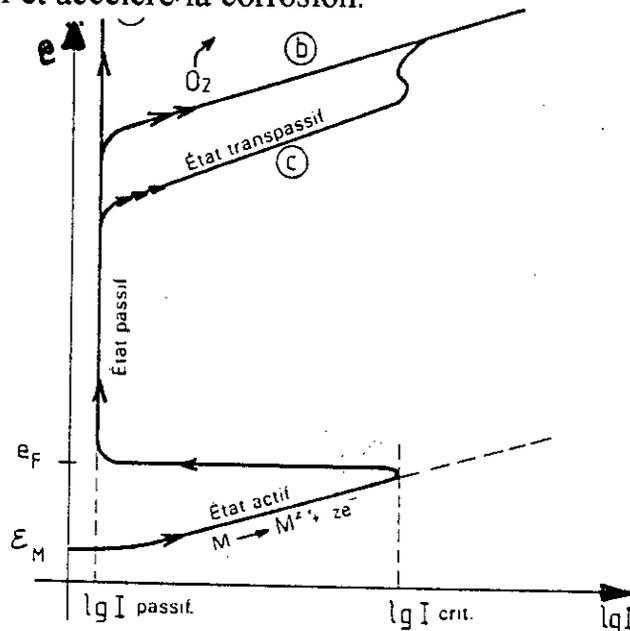


Figure (1,7) : Courbe potentiocinétique $E = f(\lg I)$. [16]

1.4.2 Tranpassivation :

La dissolution transpassive n'a lieu qu'après un certain potentiel de fin du palier de passivation, et un certain temps correspondant à la durée de pénétration des ions agressifs, à travers la couche passive.

De la surface de contact couche-solution vers la surface du contact couche-métal, ces ions pourraient affaiblir les liaisons d'oxyde formé.

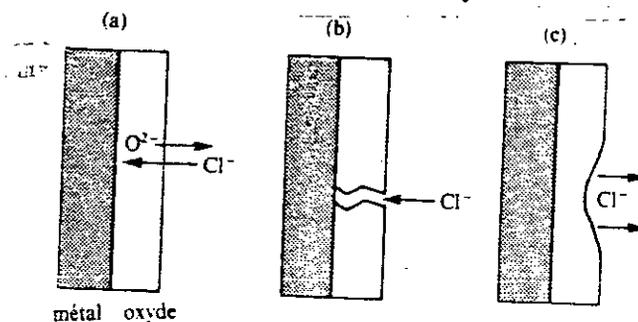


figure (1,8) : Mécanisme de dépassivation par anion agressif Cl^- . [8]

Fig (1,a) : Pénétration des anions dans le film par échange de place avec O_2 .

Fig (1,b) : Pénétration de l'électrolyte à la surface métallique par défaut dans le film.

Fig (1,c) : Dissolution de film par l'absorption d'anion.

I.4.3. Condition nécessaire pour la corrosion d'un métal :

La condition thermodynamique nécessaire pour qu'un métal se corrode, est la présence de deux systèmes en solution :

Un système donneur (oxydation) cède des électrons qui doivent être acceptés (réduction) par un système accepteur.

En plus de cette condition d'équilibre du système donneur E_{anodique} (E_{ea}), doit être inférieur à celui de l'accepteur (E_{ec}), $E_{\text{ca}} < E_{\text{ec}}$.

Le potentiel d'équilibre anodique (E_{ca}) est donné par la relation de NERNST [13]

$$E_{\text{ca}} = E_{\text{M/Mn}^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Log} (a_{\text{Mn}^+})$$

a_{Mn^+} : Activité des ions métallique en solution.

R : Constante universelle égale à $8,214 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

F : Constante universelle égale à 96500 C .

T : Température.

$E_{\text{M/Mn}^+}$: Tension standard.

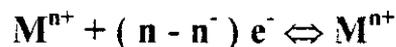
I.5 Etude du comportement électrochimique des métaux :

I.5.1 Etude thermodynamique :

Le recours à la thermodynamique permet de résoudre beaucoup de problèmes qui se posent au niveau de l'étude électrochimique d'un métal, par exemple pour comprendre le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage métallique en fonction du milieu. POURBAIX a établi des diagrammes de tension en fonction du pH qui limitent généralement trois domaines : domaines de passivation, domaine de corrodabilité et en fin domaine d'immunité Fig (1,9). La construction de ces diagrammes dépend de l'équation de NERNST.

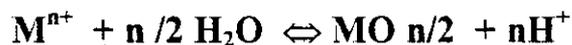
Cette dernière est basée sur le raisonnement de la thermodynamique qui intervient par l'étude de différents équilibres.

- Equilibre redox-purs : Dans ce cas on considère la mise en jeu des électrons, et non pas des ions H^+ .



$$E_{M^{n+}/M^{n'}} = E^\circ + \frac{RT}{(n - n') F} \ln a_{M^{n+}} \quad (1.4)$$

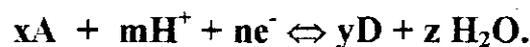
- Equilibre chimique : Contrairement au cas précédent on considère la mise en jeu des ions et non pas des électrons.



$$pH = 1/n \text{ Log } 1 / K_e \cdot a_{M^{n+}} \quad (1.2)$$

Dans ce cas pH ne dépend pas du potentiel (E).

- Equilibre mixte : où la mise en jeu des électrons et des ions H^+ .



$$E = E^\circ - 0,06 \frac{m}{n} pH + \frac{0,06}{n} \text{ Log } \frac{A^x}{D^y} \quad (1.3)$$

Donc la connaissance des diagrammes de POURBAIX permet de prévoir le comportement du métal selon le pH et la tension.

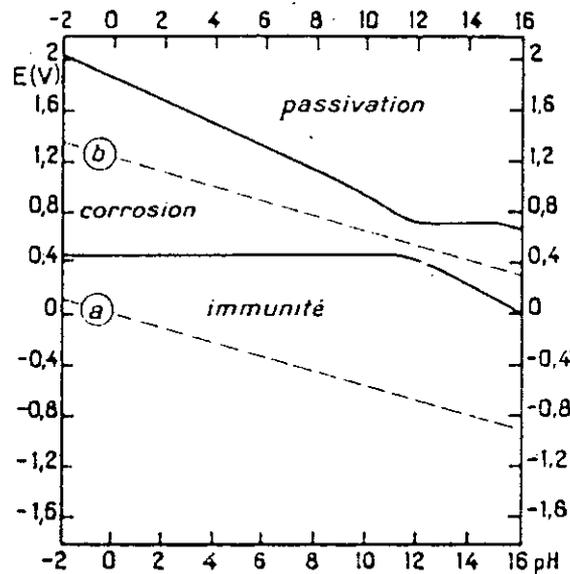


Fig (1,9) : Domaine théorique de corrosion, d'immunité et de passivation de l'argent à 25 c° [9]

De plus la thermodynamique peut préciser certaines conditions comme par exemple pour qu'il y ait dissolution d'un métal, il faut l'existence de deux systèmes anodique et cathodique. La condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait corrosion est que le potentiel de l'accepteur soit supérieur à celui du donneur [13]. Mais cette condition n'est pas toujours valable car elle dépend de paramètres mesurables, comme la concentration des différents espèces d'ions, le pH, et la température du milieu. Donc la thermodynamique permet de classer les métaux selon l'aptitude de céder ou d'accepter les électrons ainsi que leur affinité pour un oxydant à partir de l'énergie libre du système.

I.5.2. Etude électrochimique :

L'étude électrochimique a pour but de compléter ce qui est difficile à étudier par la méthode thermodynamique.

On trouve que cette dernière, a la possibilité de déterminer la direction des réactions entre métal-solution, mais elle ne donne aucune indication sur la cinétique de ces réactions ainsi que les mécanismes de transport de matière, ou de transfert des charges. [8]

I.5.3. Courbes de polarisation :

La courbe de polarisation illustrée dans la figure (4.10) permet de prévoir la variation de la vitesse des réactions électrochimiques en fonction du potentiel. On peut la tracer à partir d'un potentiostat en variant linéairement avec le temps le potentiel appliqué au métal étudié, et on enregistre l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Ces courbes sont presque symétriques à l'origine ($I = 0$), elles contiennent deux parties.

- Une partie anodique où il y a oxydation du métal dans le sens des intensités du courant positif ($I > 0$).



- Une partie cathodique, où le métal subit une réduction, elle se trouve dans le sens des intensités du courant négatif ($I < 0$).

Les asymptotes des deux parties représentent les droites de TAFEL ayant les réactions suivantes:

- Surtension anodique:

$$\eta_a = b_a \text{ Log } (i_a / i_0) \quad (4.4)$$

- Surtension cathodique :

$$\eta_c = b_c \text{ Log } |i_c / i_0| \quad (4.5)$$

où :

$$b_a = \frac{2,3}{\alpha} \cdot \frac{RT}{nF} \quad , \quad -b_c = \frac{2,3}{\beta} \cdot \frac{RT}{nF} \quad (4.6)$$

avec $\alpha + \beta = 1$: sont des constantes.

R : constante universelle égale à $8,214 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T : Température .

F : Constante universelle égale à 96500 C.

n : Nombre de valence.

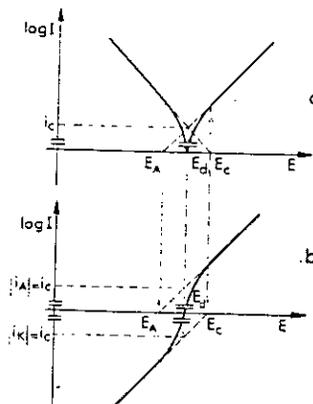


Fig (4.10) : Détermination de l'intensité du courant de corrosion [21]

I.5.4. Détermination de la vitesse de corrosion :

La technique de TAFEL est l'une des techniques utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion. Elle est basée sur le principe d'extrapolation des droites des deux systèmes anodique et cathodique:



L'intersection des deux droites désigne l'intensité du courant de corrosion.

Quand la polarisation de résistance est nulle, les potentiels anodique et cathodique s'équilibrent à une valeur E_{corr} , à laquelle correspond un courant de corrosion au moment où le courant anodique (i_a) est égal au courant cathodique (i_c) en valeur absolue.

$$i_a = |i_c| = i_{corr} \quad (4.7)$$

Suivant la loi de Faraday on peut déterminer la vitesse de corrosion a partir de

la relation :

$$m = \frac{A i_c t}{Fn} \quad (4.8)$$

où A : Masse atomique du métal de valence n, t = temps

Chapitre II
Matériau et techniques
expérimentales

2.1. Introduction :

Le but de notre travail est de mettre en évidence le comportement électrochimique d'un alliage d'argent en relation avec son mode d'élaboration. Pour ce faire nous avons utilisé certaines méthodes d'investigation que nous allons décrire dans ce chapitre ainsi que la composition et quelques caractéristiques du matériau utilisé.

2.2. Matériaux étudiés :

Pour notre étude nous disposons de deux échantillons l'un élaboré par la métallurgie conventionnelle (M.C) qui consiste à faire un traitement de fusion puis une solidification, l'autre que nous avons élaboré par la métallurgie des poudres (M.D.P). Pour cette dernière élaboration nous avons utilisé deux poudres métalliques, dont les pourcentages massiques sont respectivement 95 % d'argent et 5 % de cuivre. Ces poudres ont été préparées par des procédés récents qui sont couramment appelés " électrodéposition par électrolyse ". Ces procédés permettent d'obtenir des poudres de haute pureté.

Ce procédé d'élaboration par métallurgie des poudres consiste à faire subir au mélange un compactage à 400 bar, suivie d'un frittage à 770 C°, afin d'obtenir une meilleure résistance avec une structure fine. Quelques caractéristiques des deux métaux sont rassemblés dans le tableaux N° III suivant.

Tableau III

Métal	Argent	Cuivre
Caractéristiques		
Masse atomique (g/mol)	107,90	63,54
Potentiel normal / ENH..... (V)	+ 0,799	+ 0,337
Masse volumique..... (g / cm ³)	10,50	8,96
Température de fusion.....(c°)	961	1083

2.3. Technique expérimentales :

2.3.1. Métallographie :

2.3.1.1. Polissage :

Les échantillons utilisés ont subi un polissage avant et après l'étude potentiocinétique, suivie d'une attaque électrochimique. Le polissage a pour but de rendre la surface de l'échantillon plane et brillante. Dans notre cas nous avons utilisé un polissage mécanique en présence d'eau avec des papiers abrasifs de plus en plus fins aller de 120 à 1200. La finition de l'état de surface a été effectuée à l'aide d'une suspension d'aluminium de 1 à 0,3 μ m.

2.3.1.2. L'attaque électrochimique :

L'attaque électrochimique a été faite dans une solution d'acide citrique de concentration 0,1g/mL, d'eau en utilisant comme cathode des plaques d'Aluminium. Le métal subi une attaque sous l'effet d'un courant électrique de

10 mA/cm² et une tension de 5 V imposée par un générateur. Après 30 secondes l'échantillon est retiré et rincé dans l'eau puis séché.

2.3.2. Préparation d'échantillon de travail :

Après avoir eu une surface bien polie de (1 cm²), on a réalisé une fixation d'un fil métallique à l'échantillon pour assurer la connexion au potentiostat; ensuite l'échantillon subit un enrobage à froid à l'aide d'une résine, puis collé sur une lamelle en verre qui sert de fixation dans la cellule électrolyte. Avant toute étude potentiocinétique, l'échantillon doit être préalablement dégraissé, poli et rincé à l'eau distillée.

2.3.3. Microscope optique :

L'observation des structures micrographiques des échantillons a été faite à l'aide d'un microscope de type AXIOPLAN " Karl Zeiss(D7082) " muni d'un dispositif de photographie.

2.3. Appareillage et réactifs :

2.3.1. Appareillage

- Une cellule électrolytique.
- Un b^ocher qui comporte un bouchon^{en} Plexiglas.
- Une électrode de travail.
- Une électrode de référence.
- Une électrode auxiliaire.

- Un potentiostat.
- Un millivoltmètre.
- Un milliampèremètre.
- Des fils
- Un support.

2.3.2. Réactifs :

- Solution aqueuse de NaCl dont les concentrations soit les suivantes .

0,3 g/l , 3,5 g/l , 17,5 g/l , 30 g/l .

- Solution tampon (pH = 8,4) préparé à partir d'acide borique (H_3BO_3) 0,1 M et de borate de sodium. ($Na_2B_4O_7$) 0,0375 M.

2.4. Technique opératoire :

La technique utilisée au cours de cette manipulation est la méthode du potentiel-contrôlé. On a effectué à l'aide d'un potentiostat un balayage de tension dans un intervalle donné, et à chaque 20s on enregistre l'intensité correspondante, indiquée par le milliampèremètre figure (2.1).

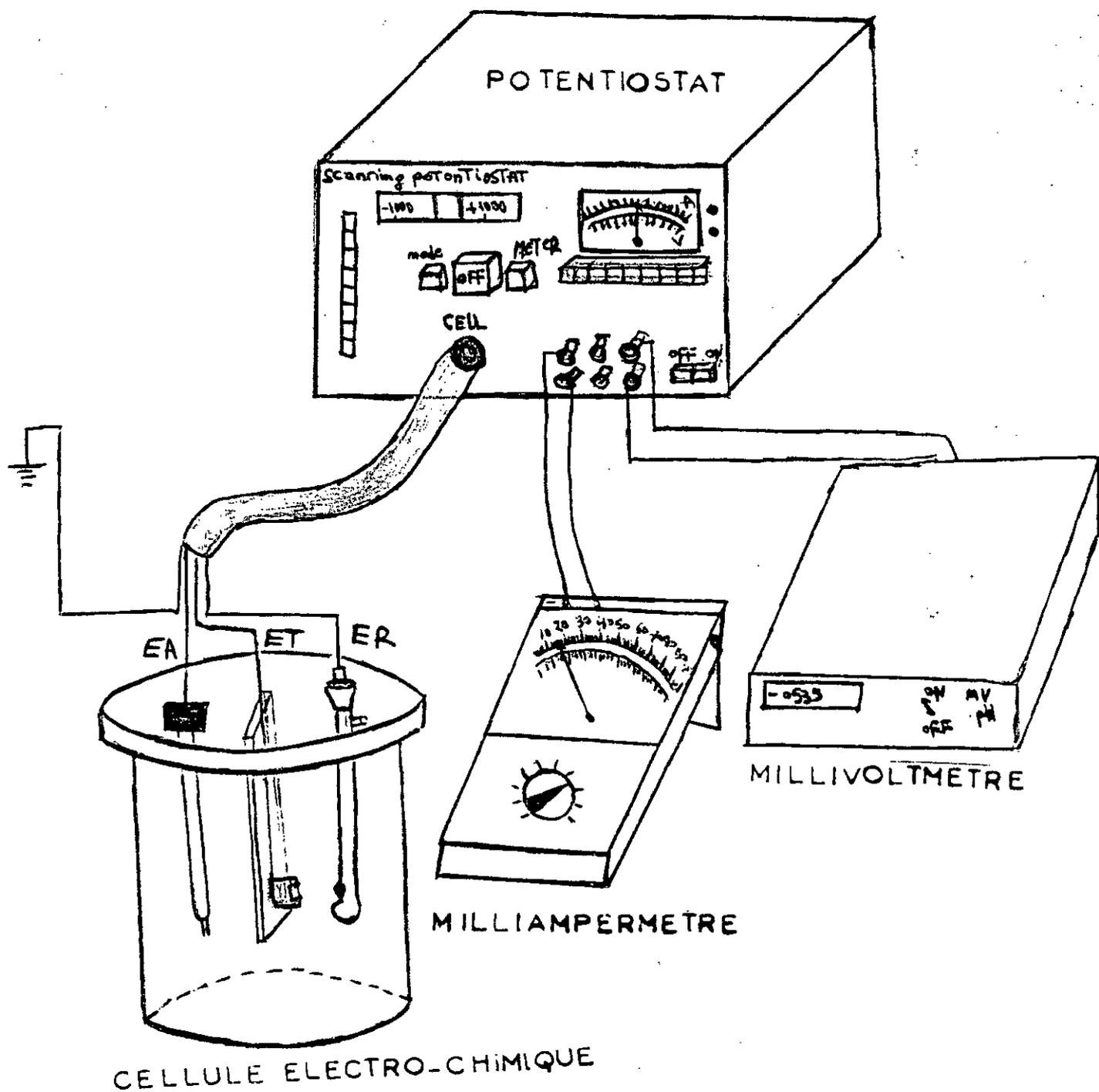


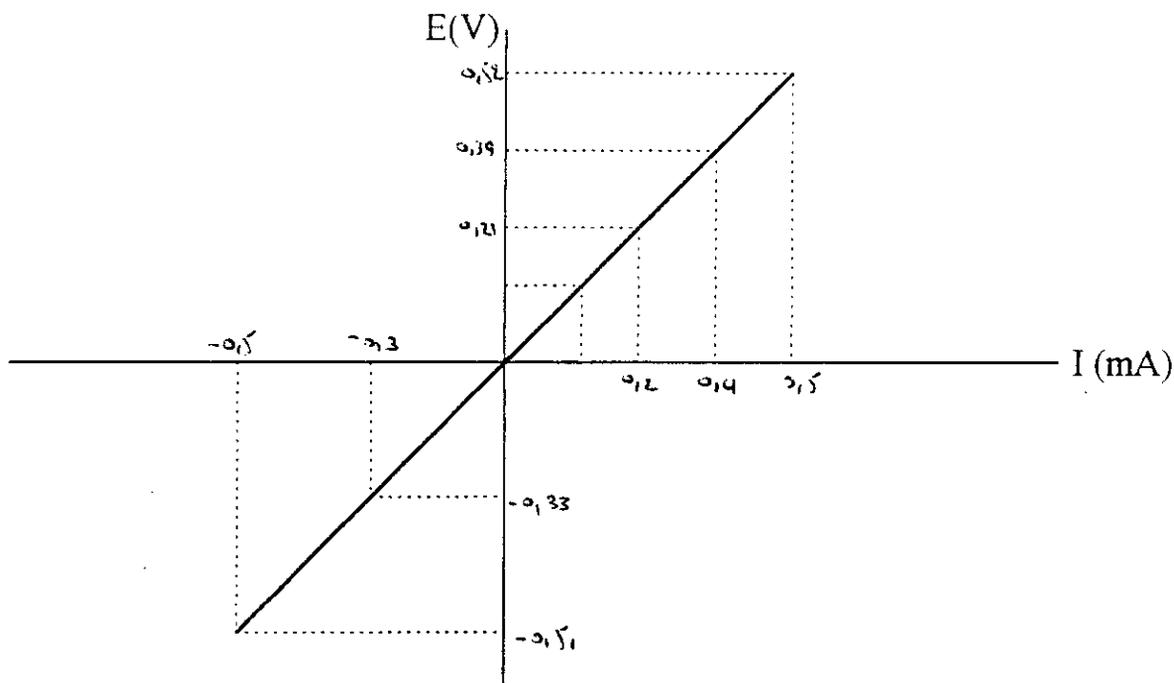
FIG. (2,1) — REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CHAINE ELECTRO-CHIMIQUE

2.5. Tests préliminaires :

2.5.1. Teste de fiabilité du potentiostat :

Dans le but de s'assurer de la fiabilité du potentiostat nous avons réalisé un test qui consiste à mesurer la valeur d'une résistance morte. Pour ce faire on a utilisé une résistance morte de $10^3 \Omega$ et avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/seconde puis on impose au bornes de la résistance une variation du potentiel, dans un intervalle donné, ensuite on enregistre l'intensité du courant. D'après la courbe obtenue le potentiel varie linéairement avec l'intensité du courant ce qui confirme la loi d'ohm $E = RI$, donc notre matériel est fiable.

E (V)	-0,51	-0,33	+0,07	0,21	0,39	0,52
I(10^{-3} A)	-0,50	-0,30	+0,01	0,20	0,40	0,50



2.5.2. Vitesse de balayage :

Chaque fois on fait des variations sur la vitesse de balayage jusqu'à ce qu'on pénètre dans un régime stationnaire représenté sur les courbes de polarisations. D'après plusieurs vérifications on a constaté que la vitesse de balayage de 0,5 mV/s est satisfaisante pour notre manipulation.

2..5.3. Etude potentiocinétique :

Grâce à un potentiostat et en utilisant une vitesse de balayage de 0,5 mV/s, cette étude consiste à faire varier la tension appliquée entre l'électrode de référence et le métal étudié pendant un intervalle de 20 secondes, puis on enregistre l'intensité du courant indiqué par le milliampèremètre.

Chapitre III
Résultats obtenus
et discussions

III-1 Introduction

Cette partie sera abordée en deux étapes, en premier lieu nous allons citer tous les résultats obtenus durant les essais pratiques à savoir l'étude métallographique et l'étude du comportement électrochimique des deux alliages, dans une solution de chlorure de sodium avec des concentrations différentes en NaCl, puis dans une solution de borate de sodium, la deuxième étape sera réservée aux discussions des résultats obtenus.

III-2 Etude métallographique

Après avoir eu une surface bien polie puis attaquée électrolytiquement on a observé les échantillons au microscope optique. L'observation a montré les microstructures représentées dans les figures suivantes:

La figure (3.1) représente la structure d'un alliage d'argent à 5% de cuivre élaboré par la métallurgie des poudres. Elle nous permet de distinguer deux phases différentes, une seconde phase (β) riche en élément d'addition (Cu) au sein d'une phase mère (α) riche en élément de base (Argent). En plus on remarque l'existence des points correspondant à des pores, qui sont des défauts intergranulaires formés au niveau des joints de grains, leur volume dépend de la taille des grains, de la pression et du mode de compactage.

La phase (β) commence à se former dans la zone de raccordement entre les différentes particules, puis elle se propage à l'intérieur des particules par un mécanisme de diffusion en volume au cours du frittage.

L'analyse d'image a montré le faible pourcentage de la seconde phase (β) par rapport à la phase mère (α) [18].

La microstructure représentée dans la figure (3,3) relative à l'alliage d'argent à 5% de cuivre élaboré par la métallurgie conventionnelle (M.C), et caractérisé par la présence de dendrites formés pendant la solidification.

Pendant la coulée les germes sphériques croissent jusqu'à atteindre la forme de dendrites. Ces derniers se trouvent limités par les joints de grains qui ne sont pas bien révélés.

La structure représentée dans la figure (3,3) est caractérisée par la présence d'une succession régulière de deux phases solides (α) et (β) sous formes des dendrites.

III-3 Etude électrochimique

Les courbes des figures (3,8), (3,9) représentent l'évolution du potentiel imposé en fonction de l'intensité du courant. Elles correspondent aux deux alliages.

Le premier élaboré par la métallurgie des poudres et l'autre élaboré par la métallurgie classique. Chacune des deux alliages est immergé dans une solution de chlorure de sodium avec différentes concentrations de NaCl, puis dans une solution de borate de sodium.

Ces courbes ont généralement presque la même allure, elles comportent trois zones de potentiel distinctes à savoir la zone active, la zone passive et la zone transpassive.

- La première zone est caractérisée par des valeurs positives du courant anodique indiquant le début d'attaque du métal où il y a formation des points noirs à la surface de l'échantillon, un dégagement d'hydrogène au voisinage

de l'électrode auxiliaire. Cette zone se termine au moment où atteint une valeur maximale du courant, dit courant critique (i_c).

A partir de cette valeur le métal passe de l'état actif à l'état passif.

Dans la deuxième zone il y a diminution du courant anodique dû à la formation d'un film discontinu, où le métal subit une dissolution plus lente que la dissolution active, cette zone est caractérisée par une faible intensité du courant le long d'un intervalle important de potentiel. De plus, formation d'un dépôt blanc, il commence à précipiter à partir d'une certaine valeur du potentiel.

On remarque l'absence du domaine de transpassivation à des très faibles concentrations de chlorure (Cl^-), pour les deux alliages.

En plus de cette remarque on signale la formation d'un dépôt blanc qui recouvre complètement la surface.

- Les courbes de la figure (3,13) illustrent le comportement électrochimique des deux alliages dans une solution aérée de borate de sodium. Ces courbes ont la même allure que celles obtenues dans la solution de NaCl, seulement il y a un rétrécissement au niveau du domaine de passivation qui est caractérisé par une très faible vitesse de dissolution active.

- La courbe ^{qui} correspond à l'alliage élaboré par la métallurgie des poudres (M.D.P) est décalée vers la gauche par rapport à celle qui correspond à l'alliage élaboré par la métallurgie classique.

La vitesse de transpassivation est importante pour les deux alliages.

Au cours de la zone de passivation il y a formation d'un dépôt blanc qui comporte des plages bleues, ce dépôt précipite avec l'augmentation du potentiel.



Fig. (3.1) micrographie de l'alliage Ag à 5% de Cuivre
élaboré par la métallurgie des poudres G300

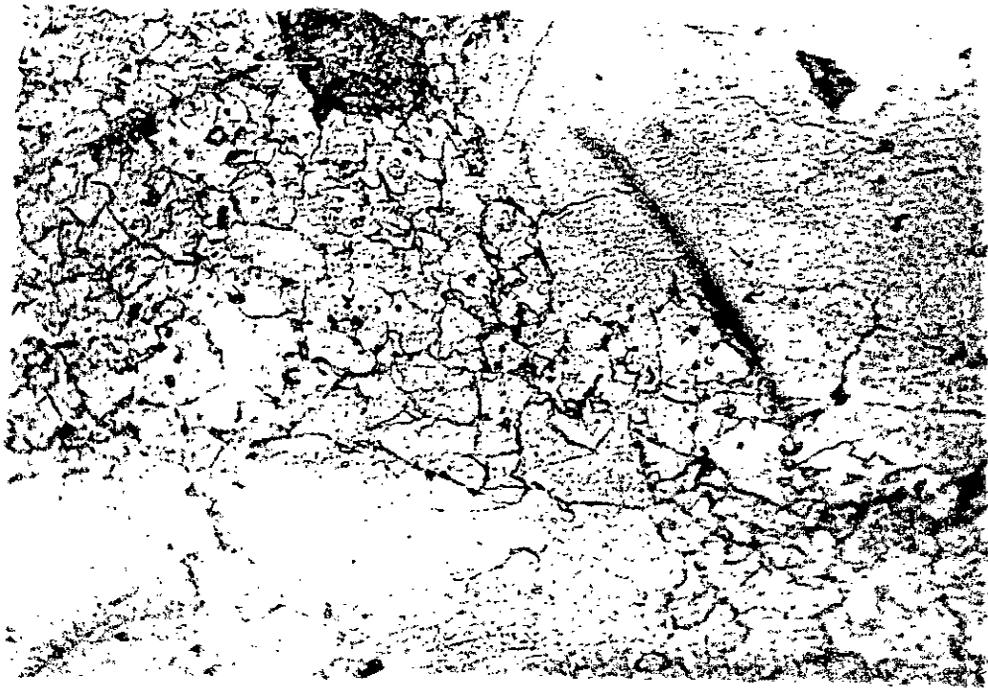


Fig. (3.2) micrographie de l'alliage Ag à 5% de Cuivre élaboré
par la métallurgie des poudres G500

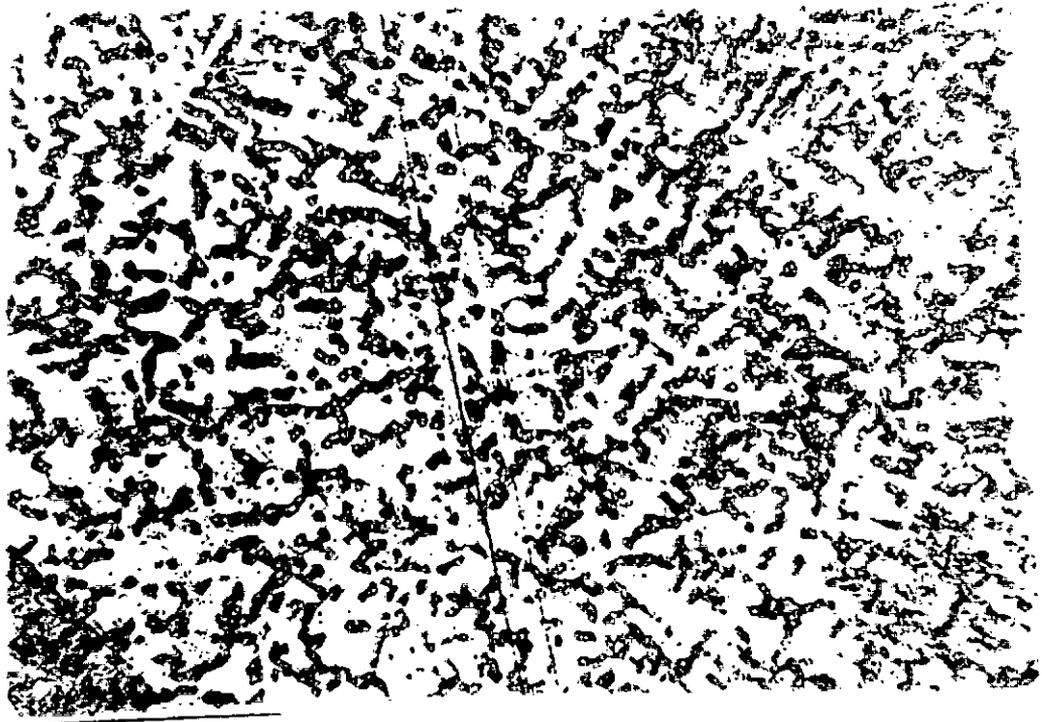


Fig 3.3 Micrographie de l'alliage Ag à 5% de Cuivre
élaboré par la métallurgie classique G 300

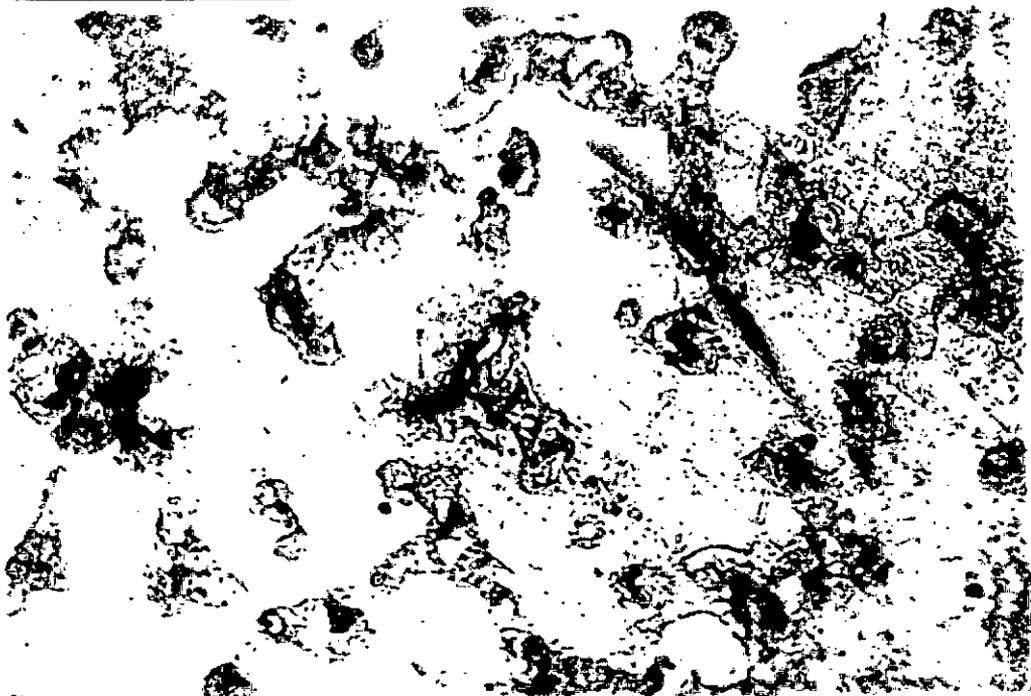
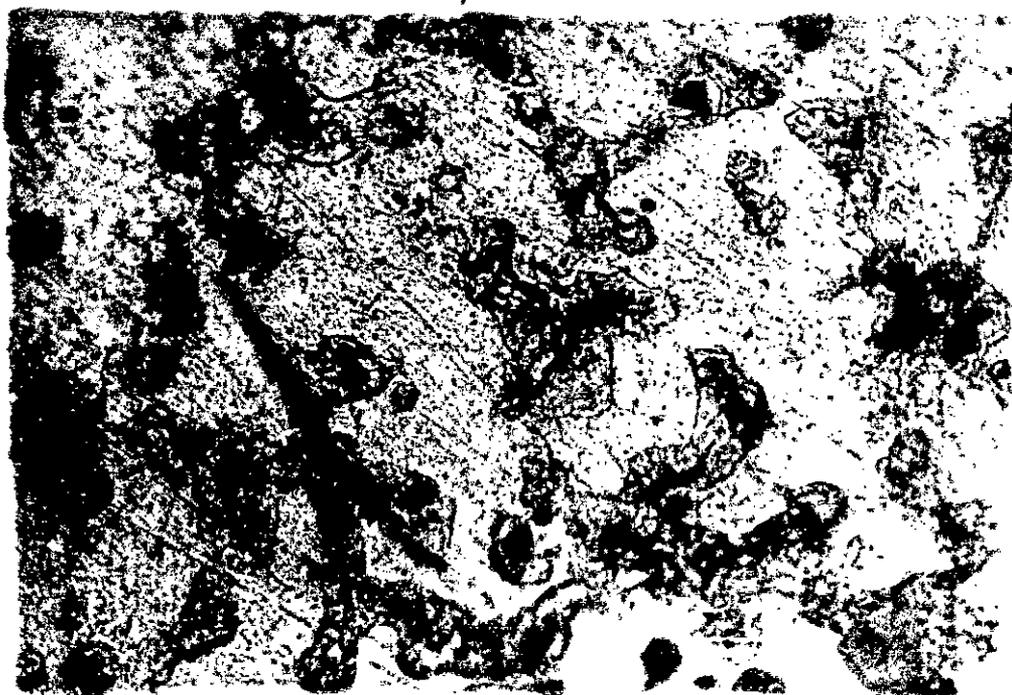


Fig (3.3a) Micrographie de l'alliage Ag à 5% de Cuivre
élaboré par la métallurgie classique G 500.



Fig(3.3b) Micrographie de l'alliage Ag à 57, de cuivre élaboré par la métallurgie classique G 500

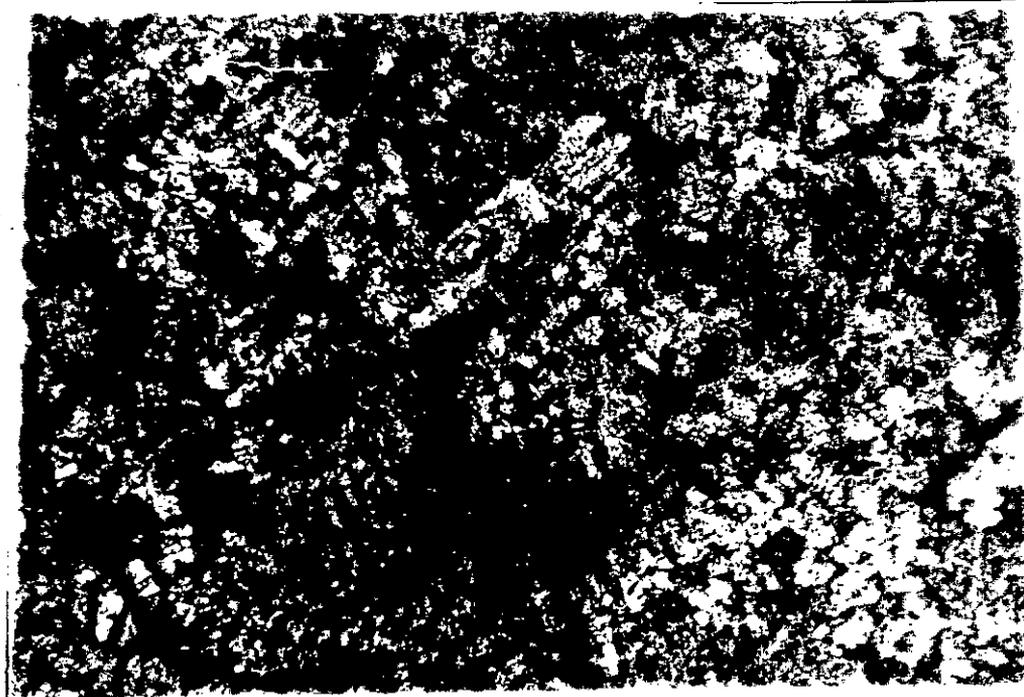


Fig (3.4) Micrographie de l'alliage Ag à 57, de cuivre préparé par la Métallurgie chimique représente l'attaque sélective de la seconde phase dans une solution de borate de sodium

III.4 Interprétation des résultats:

III.4.1 Etude électrochimique:

La figure (3,5) montre schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique de l'alliage Ag à 5% de cuivre, cette courbe délimite plusieurs régions, selon les valeurs de l'intensité du courant anodique.

Ainsi l'alliage se trouve à l'état actif à des valeurs de l'intensité du courant inférieur (à $i_{critique}$) où il subit une dissolution sélective de l'élément le moins noble (Cu), ce qui engendre l'enrichissement de la surface en élément plus noble (Ag). Ensuite le courant augmente jusqu'à atteindre une valeur critique (i_{crit}) correspondant à l'achèvement de la formation de la couche protectrice, qui peut être un hydrochlorure de cuivre [8], puis le courant subit une chute brutale jusqu'à une valeur faible i_{passif} .

Cependant le courant maintient cette valeur le long du palier de passivation. Dans ce domaine il y a formation d'une seconde couche qui indique la présence des ions (Ag^+) en solution après la dissolution de l'argent. En fin de palier le courant croît de nouveau par dissolution transpassive où il y a altération de la couche passive qui se traduit par le dégagement d'oxygène.

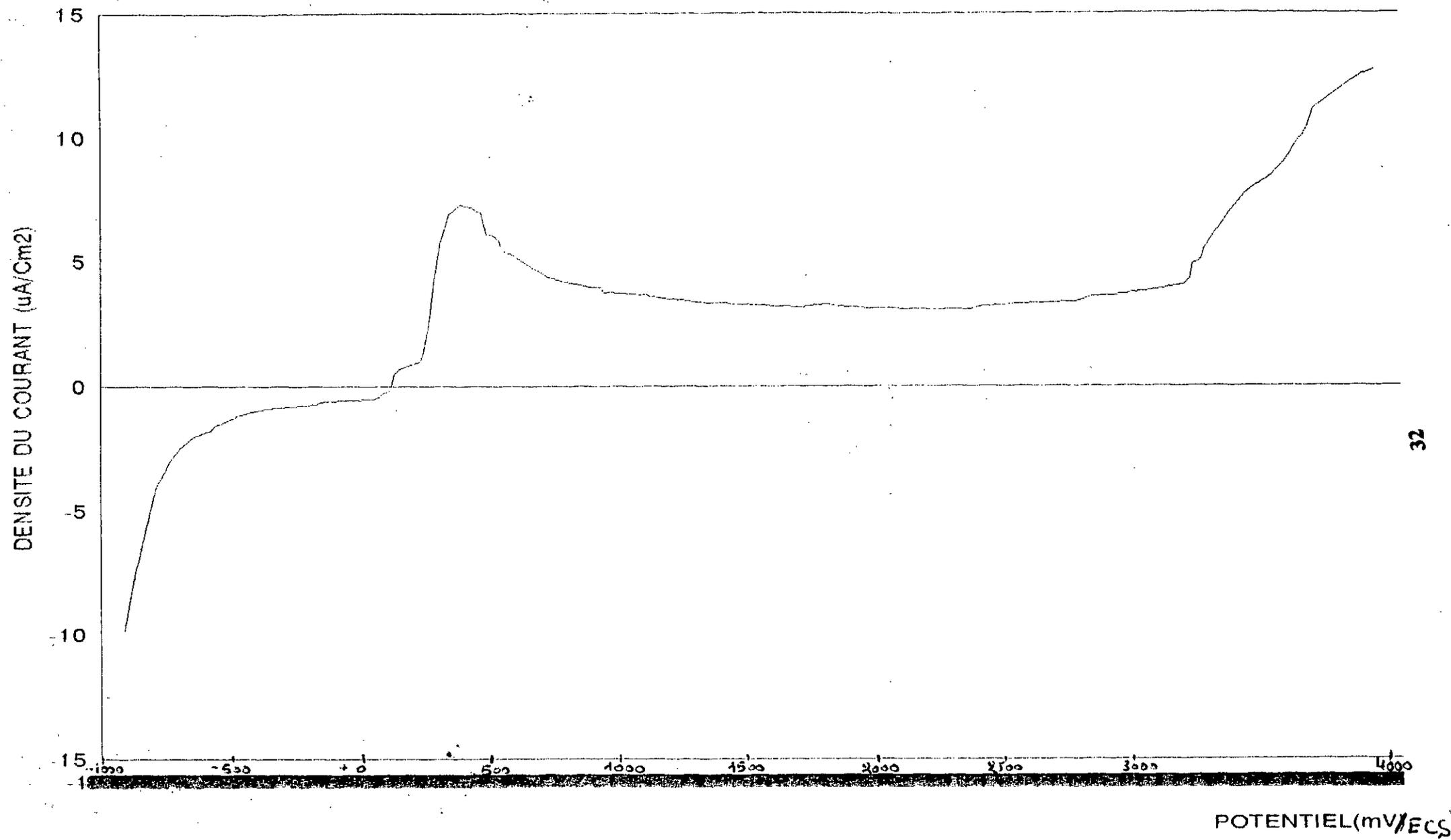


fig. (3, 5) courbe de polarisation de l'alliage AG à 5% de Cu préparé par M.D.P dans une solution aérée de 17.5g./l NaCl.

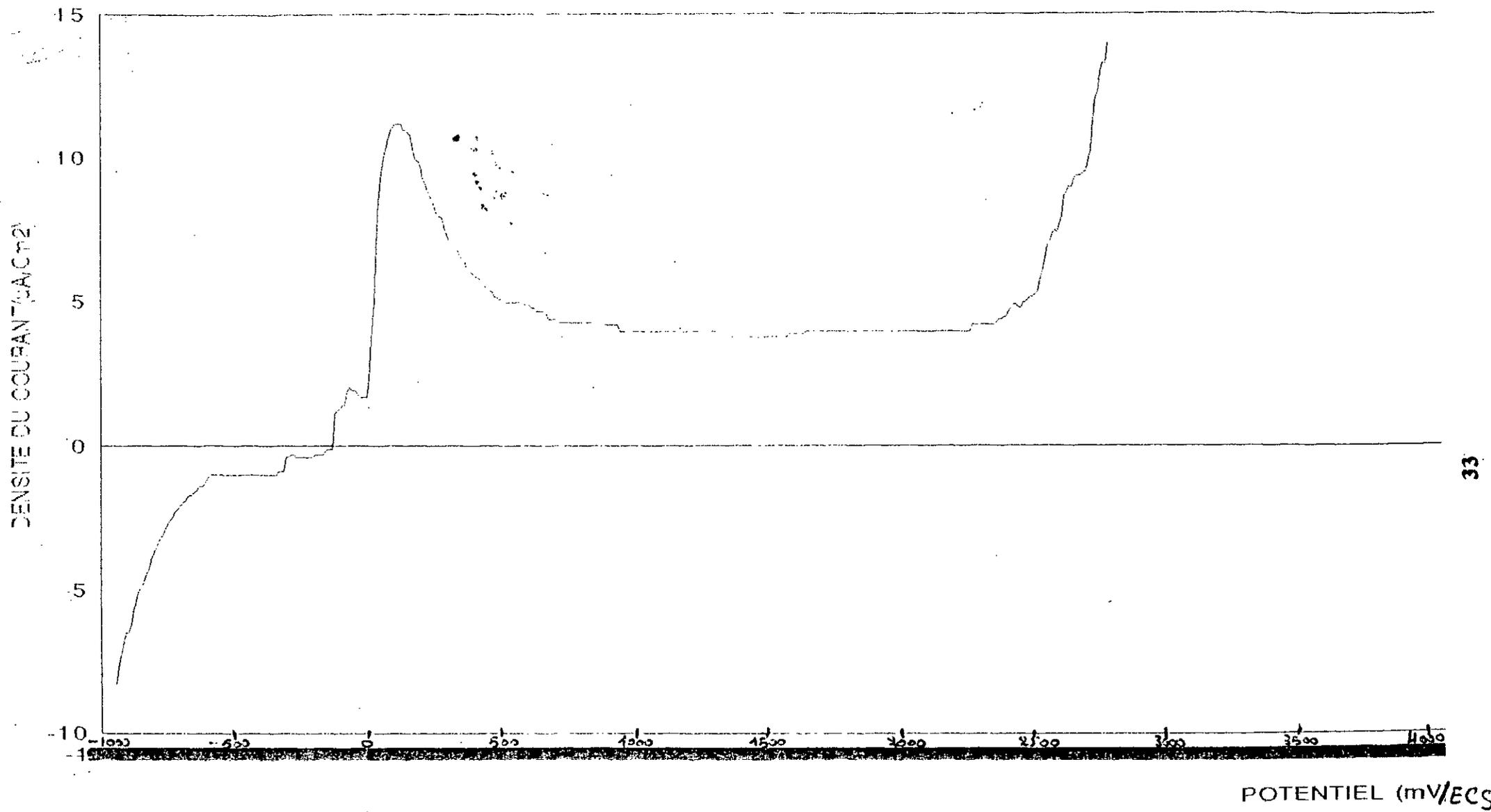


fig. (3,6). COURBE DE POLARISATION DE L'ALLIAGE Ag A 5% DE Cu PREPARE PAR LA M.D.P, DANS UNE SOLUTION DE 30 g/l NaCl.

III.4.2 Influence de la structure:

Dans la figure (3,7) on a rassemblé les courbes des deux alliages concernant l'étude du comportement électrochimique dans une solution aérée de 30g/l de NaCl.

De plus d'après les résultats rassemblés dans les deux tableaux V et VI, on constate une augmentation de la vitesse de corrosion de l'alliage élaboré par la métallurgie des poudres par rapport à l'autre alliage. Ceci montre bien que le comportement des deux alliages vis-à-vis de la corrosion dépend de la structure et du potentiel de dissolution des deux phases constituées.

Dans la figure (3,1) où on présente une micrographie de l'alliage élaboré par la M.D.P. La structure observée est caractérisée par la présence d'un très faible pourcentage de la seconde phase par rapport à la phase mère et une certaine finesse des grains.

Parallèlement la figure (3,3) correspond à une micrographie de l'alliage élaboré par la métallurgie conventionnelle. Dans ce cas la structure est dendritique avec une proportion équilibrée des deux phases en présence. D'après CHARLOT [15], ces deux phases ont un potentiel de dissolution différent en présence d'un milieu salin.

La phase riche en élément de base qui est plus noble possède un potentiel de dissolution important par rapport à celui de la seconde phase. Donc cette dernière représente l'anode de la micropile locale en présence d'un tel milieu.

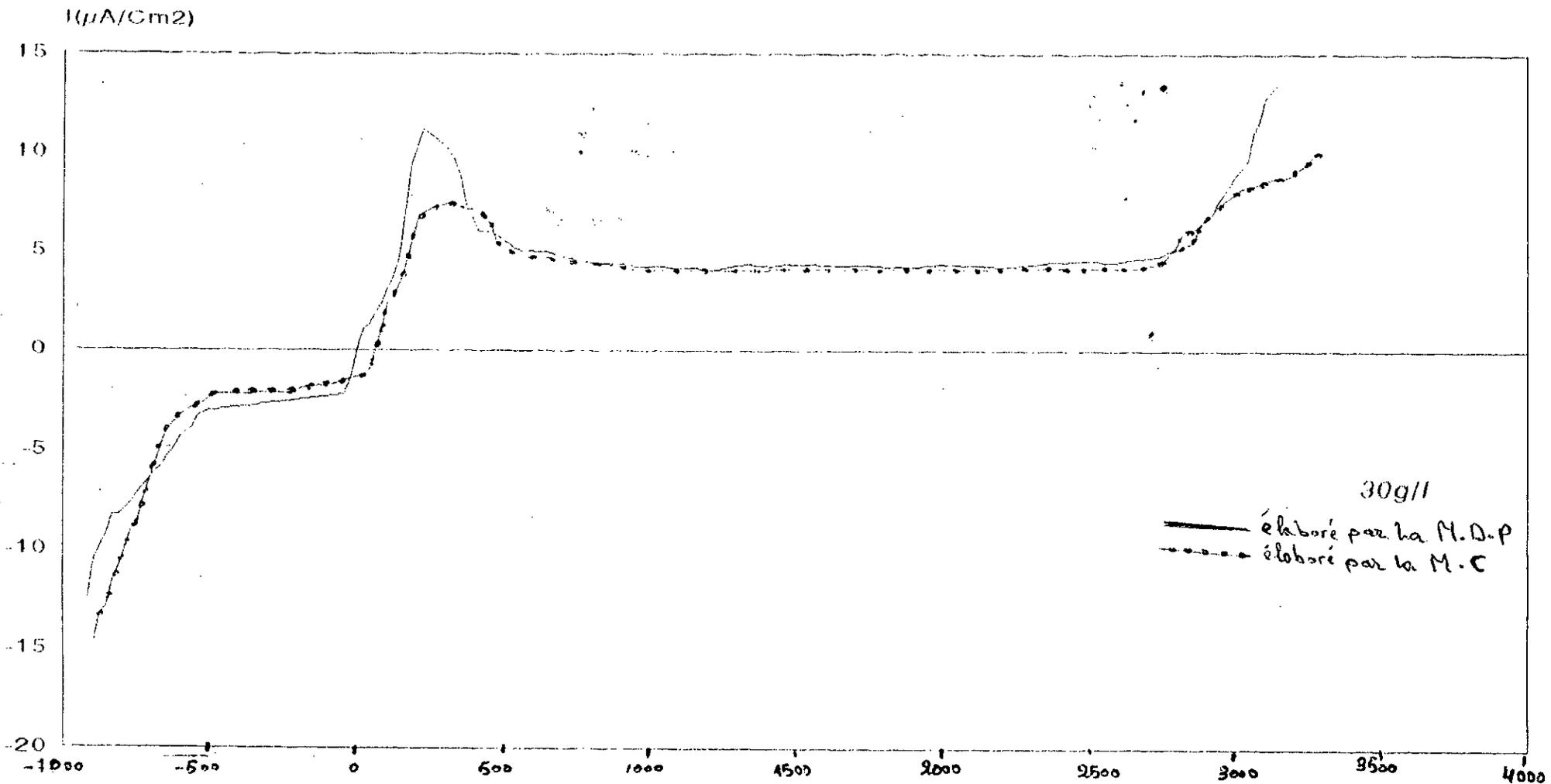


Fig.(3,7): COURBE DE POLARISATION DES DEUX ALLIAGES DANS
 UNE SOLUTION AEREE DE 30 Gr/L DE NaCl.

potentiel(mv/ECS)

Selon la structure de la figure (3,1) la seconde phase est dispersée sous forme de petites plages au sein de la phase mère, où la densité du courant anodique se trouve très élevée, lieu de formation des piqûres qui se développent rapidement en profondeur.

Dans l'alliage élaboré par la métallurgie conventionnelle la seconde phase occupe une surface importante par rapport à la phase mère. Dans ce cas la densité du courant est devenue faible ce qui implique la diminution de la vitesse de corrosion. Donc on peut trouver comme explication à la diminution de la vitesse de corrosion dans le cas de l'alliage élaboré par la métallurgie classique, la diminution de la surface des joints de grains dendritique, donc de l'énergie ainsi que la faible distance qui sépare les dendrites de la phase anodique.

Concentration	30 g/l	17,5 g/l	3,5 g/l	0,3 g/l
E_{corr} (mv)	-40	0	180	400
V_{corr} (mm/an)	0,42	0,35	0,28	0,20
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,12	1,1	0,8	0,6

Tableau V: Vitesse de corrosion relatives à l'alliage Ag à 5% cuivre élaboré par la métallurgie des poudres dans une solution aérée à différentes concentrations de NaCl.

Concentration	30 g/l	17,5 g/l	3,5 g/l	0,3 g/l
E_{corr} (mv)	20	100	160	460
V_{corr} (mm/an)	0,28	0,21	0,14	0,10
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,8	0,6	0,4	0,3

Tableau VI: Vitesse de corrosion relatives à l'alliage Ag à 5% cuivre élaboré par la métallurgie classique dans une solution aérée à différentes concentrations de NaCl.

	E_{corr} (mv)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)
Alliage Ag à 5% Cu			
Alliage élaboré par la M.C	+600	0,4	0,14
Alliage élaboré par la M.D.P	+560	0,5	0,17

Tableau VII: Vitesse de corrosion des deux alliages dans une solution aérée de borate de sodium.

III.4.3 Influence de NaCl:

Dans les figures (3,8), (3,9) on a rassemblé les courbes obtenus par l'étude du comportement électrochimique des deux alliages dans différentes concentrations de NaCl. Ces courbes ont presque la même allure.

Parallèlement d'après les valeurs de la vitesse de corrosion calculées et représentées dans les tableaux V et VI on remarque que la polarisation est devenue de plus en plus rapide avec l'augmentation de concentration de NaCl. La présence de chlorures empêche la dissolution d'oxygène en solution et accélère la dissolution du film passif, soit par pénétration dans le film soit par échange de place avec l'oxygène ou par pénétration de l'électrolyte à la surface métallique par défaut de film ce qui prouve ainsi la formation de complexe.

On observe l'absence du domaine de dissolution transpassive pour les faibles concentrations étant donné que ces ions (Cl⁻) n'ont pas l'effet nécessaire pour altérer la couche passive à cause^{de} l'oxygène dissout ce qui fait que le métal reste toujours à l'état passif, figure (3,10).

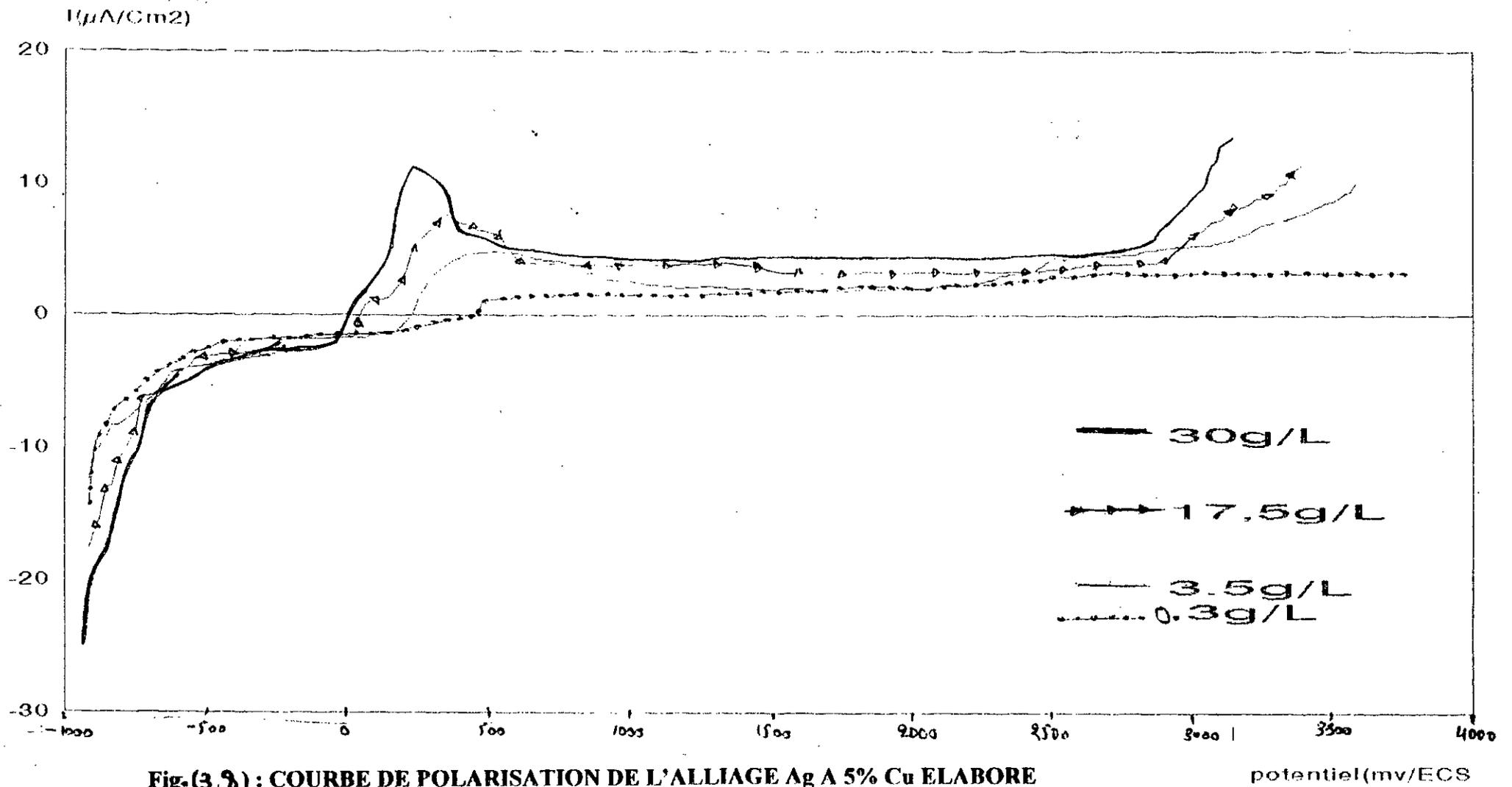
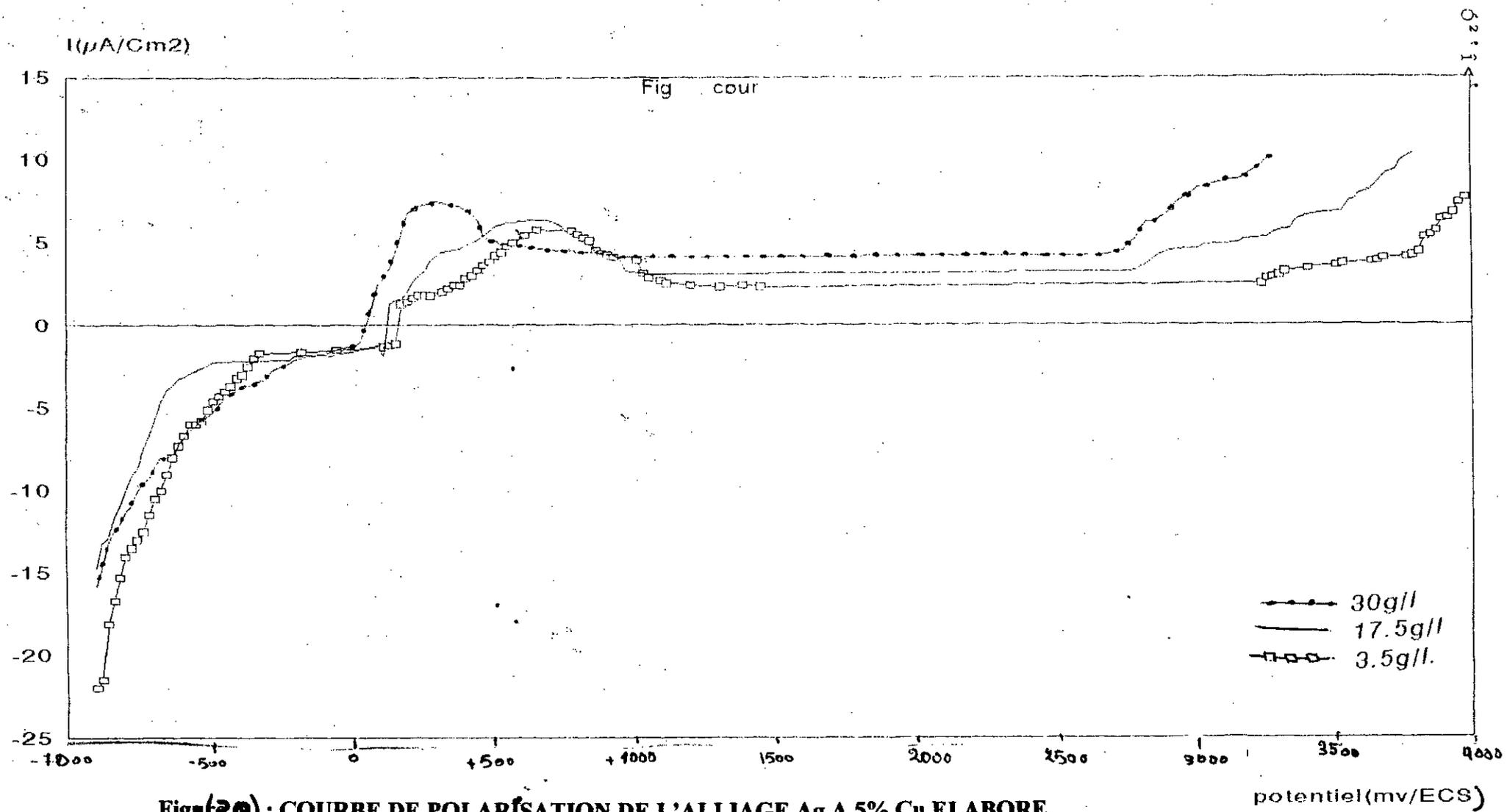


Fig.(3, b) : COURBE DE POLARISATION DE L'ALLIAGE Ag A 5% Cu ELABORE PAR LA M.D.P ,DANS DES SOLUTIONS AEREE DE NaCl A DIFFERENTES CONCENTRATIONS.

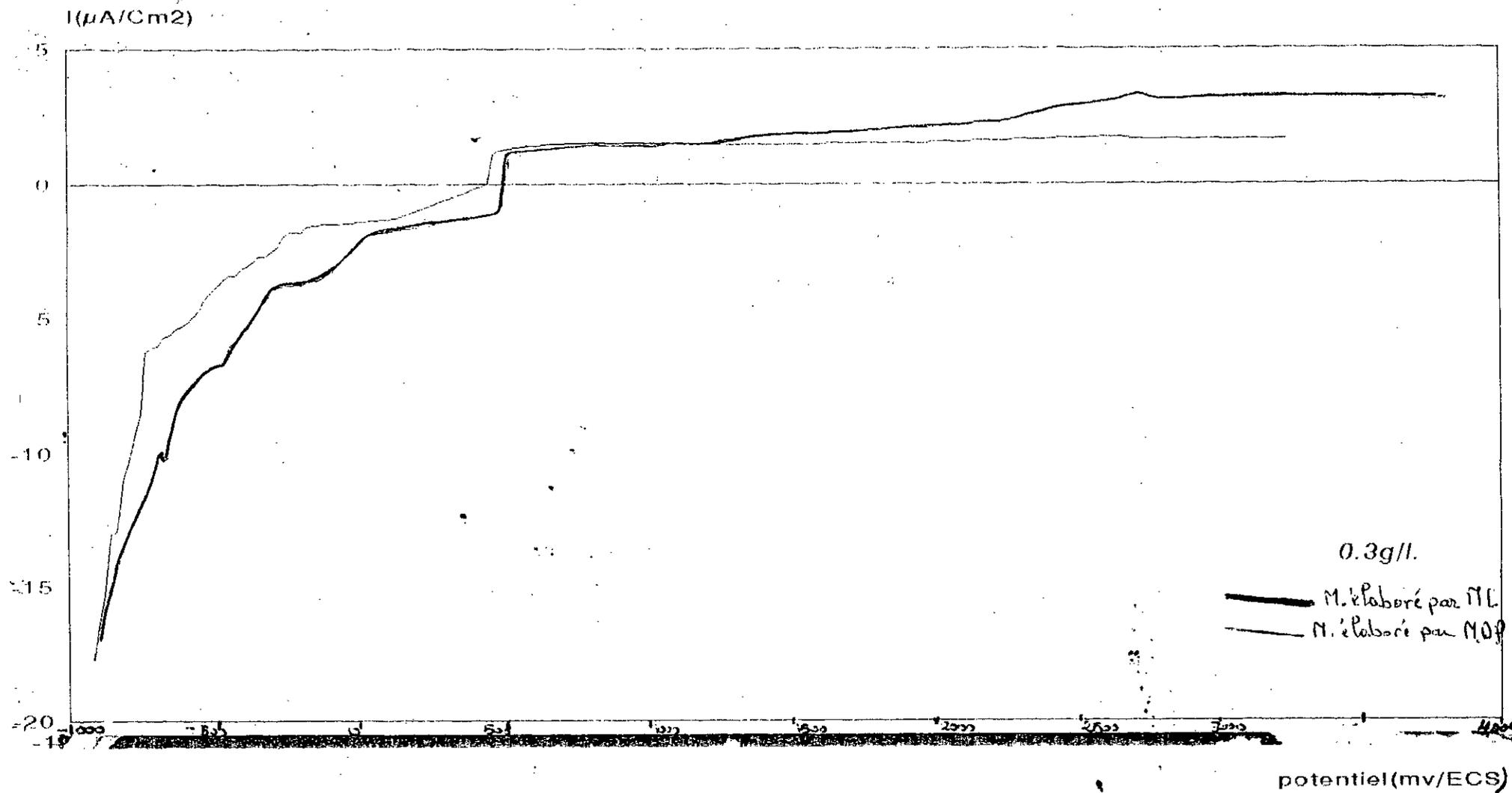
potentiel(mv/ECS



Fig(39) : COURBE DE POLARISATION DE L'ALLIAGE Ag A 5% Cu ELABORE PAR LA M.C ,DANS DES SOLUTIONS AEREE DE NaCl A DIFFERENTES CONCENTRATIONS

- 30g/l
- 17.5g/l
- 3.5g/l.

potentiel(mv/ECS)



Fig(3,0) : COURBE DE POLARISATION DES DEUX ALLIAGES DANS UNE SOLUTION AEREE DE 0.3 g / L DE NaCl.

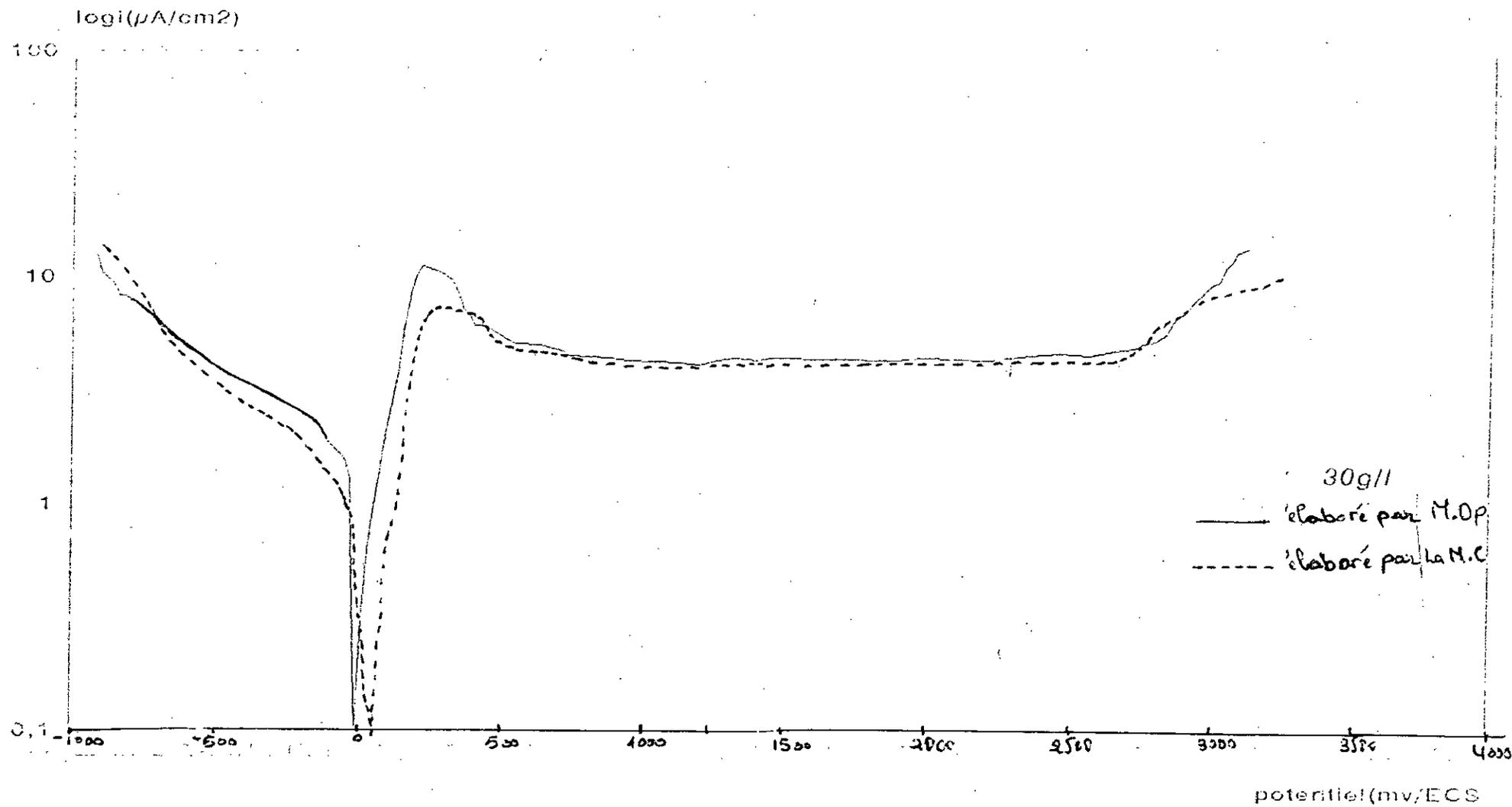


Fig (3,11) Courbes de polarisation des deux alliages dans une solution
aérée de 30g/l de NaCl.

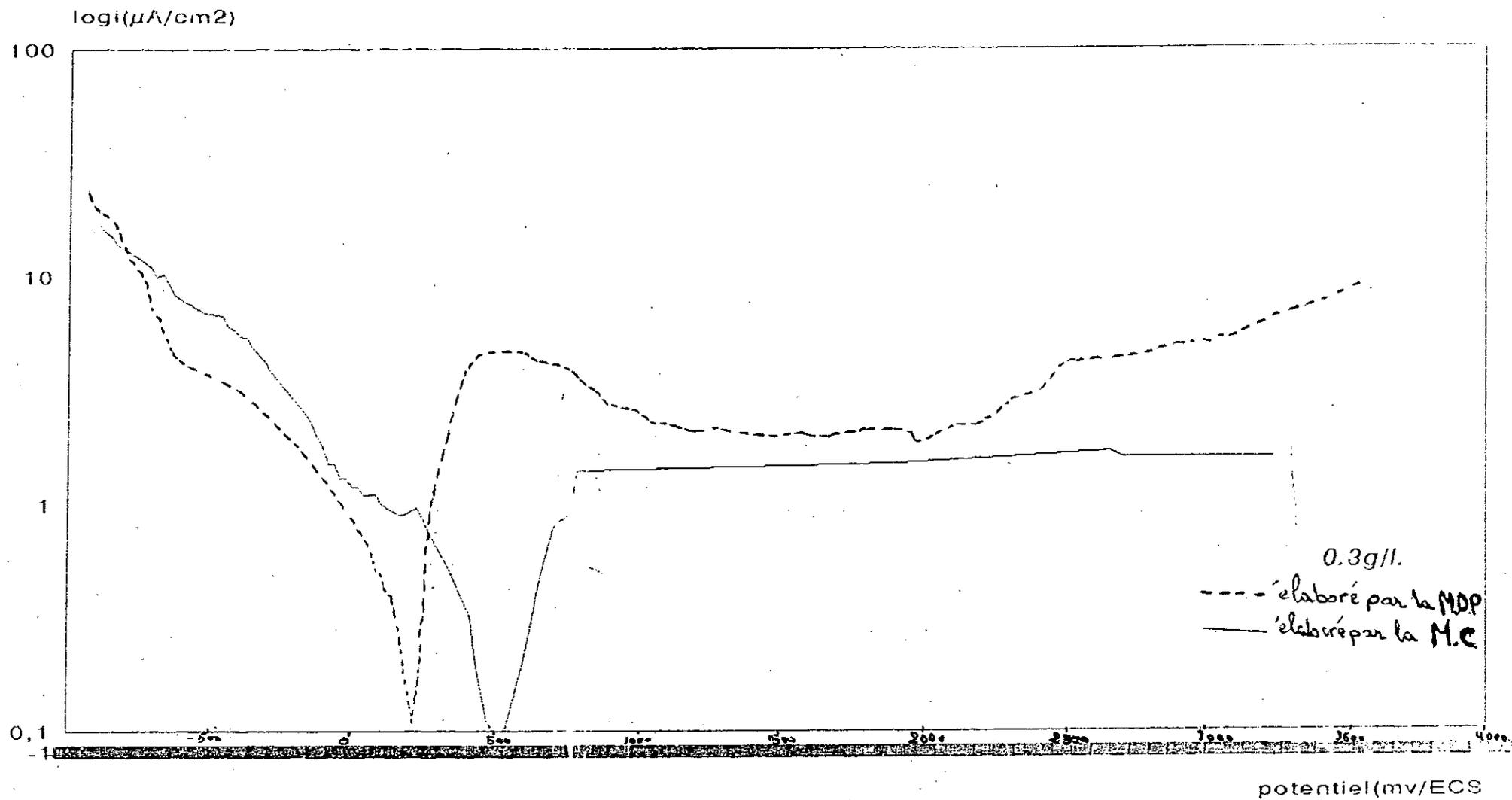


Fig. (3,12). Courbes de polarisation des deux alliages dans une solution aérée de 0,3 g/l de NaCl.

III.4.4 Influence de borate de Sodium sur la vitesse de corrosion:

Dans la figure (3,13) on a rassemblé les deux courbes de polarisation des deux alliages Ag à 5% Cu dans un milieu aéré de borate de sodium. Ces deux alliages ont presque le même comportement dans ce milieu, seulement on remarque un décalage vers la gauche de la courbe correspondant à l'alliage élaboré par la métallurgie des poudres. Avec l'augmentation du potentiel les alliages subissent une dissolution active très faible jusqu'à la stabilisation du courant anodique où il y a formation d'une couche protectrice poreuse riche en éléments de base.

A des potentiels plus élevés on remarque l'apparition d'un dépôt blanc recouvrant la couche précédente, le résultat de la combinaison des ions de borate avec les ions métalliques passant en solution.

Ce domaine est caractérisé par un rétrécissement du palier de passivation par rapport à celui obtenu en solution saline.

Cette différence est due au comportement de la couche protectrice plus l'effectivité des ions de borate en solution.

A la fin du palier de passivation le courant anodique croit de nouveau avec une vitesse de dissolution transpassive rapide pour les deux alliages qui peut signifier la dissolution simultanée des éléments constitués.

L'analyse macroscopique du dépôt obtenu permet de distinguer deux poudres de couleurs différentes blanche et bleue.

D'après ROSE [7] ces deux dépôt blanc et bleu résultent de la combinaison des ions de borate respectivement avec les ions Ag^+ et Cu^{2+} .

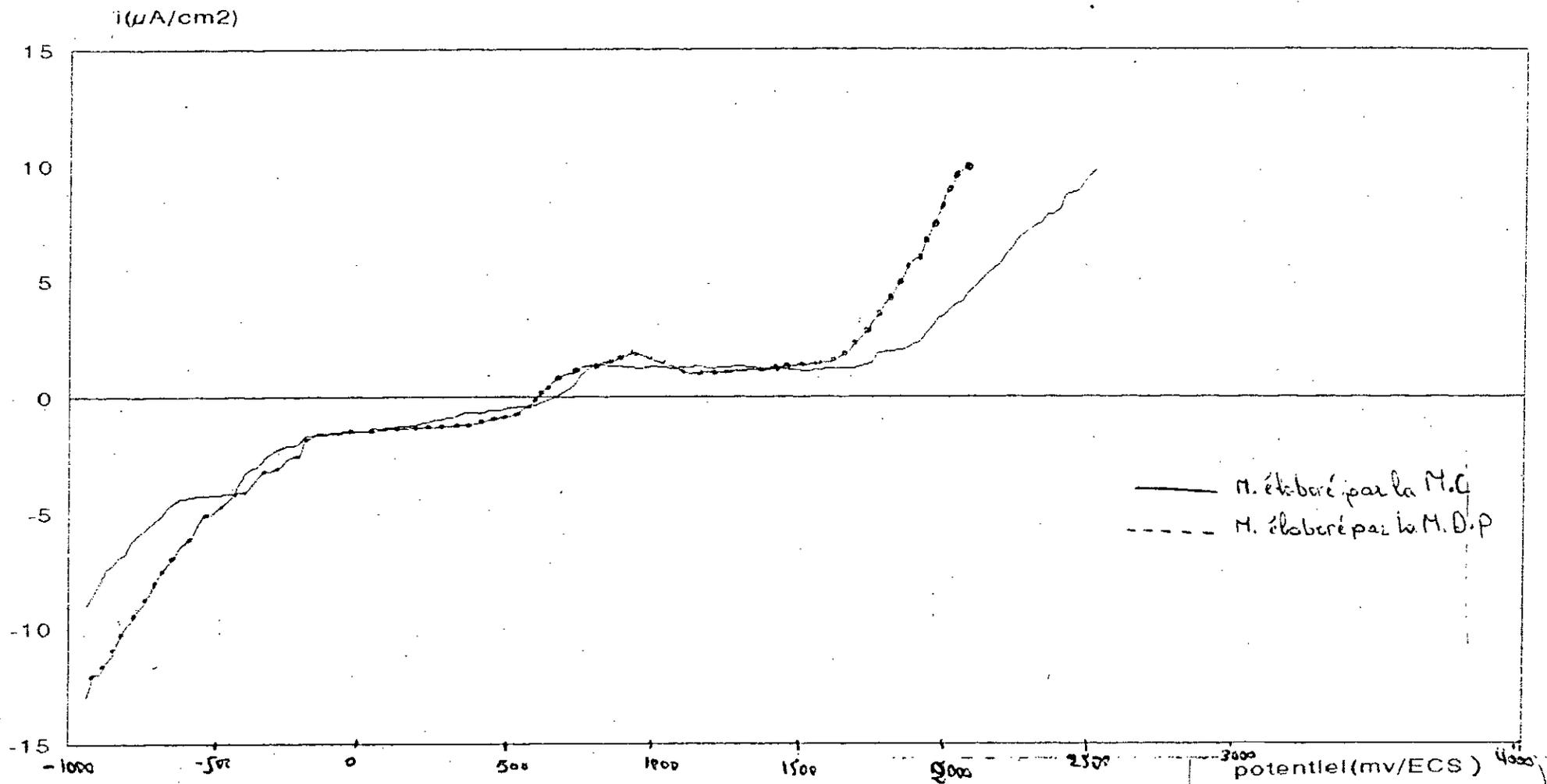


Fig. (3,12) : COURBES DE POLARISATION DES DEUX ALLIAGES Ag A 5% Cu DANS UNE SOLUTION AEREE DE BORATE DE SODIUM.

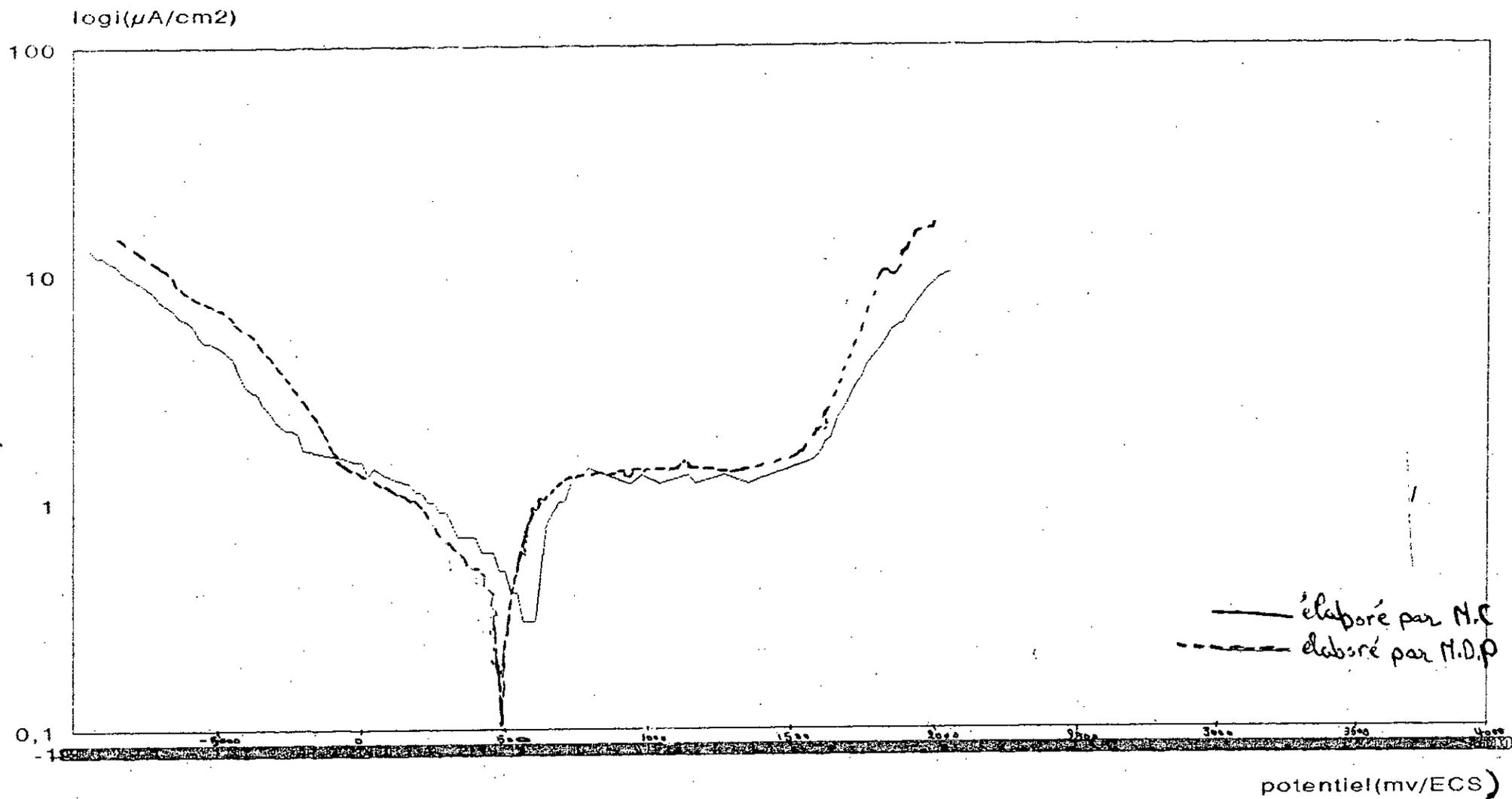


Fig. (3,14). Courbes de polarisation des deux alliages dans une solution aérée de borate de sodium.

Conclusion générale

A la lumière de l'analyse des résultats obtenus nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- Le comportement de ces alliages vis-à-vis de la résistance à la corrosion dépend du mode d'élaboration .
- La technique d'élaboration par la métallurgie des poudres permet d'obtenir des comprimés frittés qui ont de bonnes caractéristiques microstructurales, mais un comportement électrochimique qui va dans le sens de ^{la} dégradation du matériau . cependant l'alliage élaboré par l'intermédiaire de la coulée (métallurgie classique) possède un comportement électrochimique caractérisé par une meilleure résistance à la corrosion .
- Ce type d'alliage a une bonne résistance à la corrosion dans le milieu salin que dans le milieu de borate de sodium, en plus la vitesse de corrosion augmente pour les deux alliages avec l'augmentation de ^{la} concentration de NaCl .
- Pour les faibles concentrations de NaCl les alliages se trouvent toujours à l'état passif .

Références bibliographique

- [1] : METALS HANDBOOK : corrosion of the noble metals: Ninth Edition
VOL.13, p.793 ÷ 796
- [2] : G.V AKIMOV :
Théorie et méthode d'essai de la corrosion des métaux.. DUNOD 1957.
- [3] : THDDEUS B.MASSALASKI, 1986 : Binary alloys phase diagrams
Tome I.p.p. 19 Edition ASM (OHID)
- [4] : A.HICKLING et TAYLOR ; The anodique behaviour of metals
IV Silver p277
- [5] : METALS HANDBOOK : Propriétés and selection:
Non Ferrous alloys and spécial purpase matériaux VOL.2 p.699.
- [6] : N.BOUAOUADJA Matériaux métallique O.P.U. 1992.
- [7] : PAUL PASCAL: Nouveau traité de chimie minérale
édition MASSON. T.III p.181
- [8]: WILFRIED KURZ : Corrosion et chimie de surface des
métaux.
- [9] : M.POURBAIX : ATLAS d'équilibre électrochimique. 1963
- [10] : JEAN BESSON : Précis de thermodynamique et cinétique
Electrochimique. Edition marketing . 1984
- [11] : UHLIG Corrosion et protection. DUNOD, Paris. 1970.
- [12] : WILFRIED KURZ : Introduction à la science des matériaux.
- [13] : JEAN. JACQUE LAMOUREUX Précis de corrosion.
Edition MASSON. P.48 - 67
- [14] : C. CHAUSSIN et G. HILLY. Métallurgie T.I Dixième édition.
DUNOD 1984

- [15]: CHARLOT chimie analytique. édition MASSON T.II p. 32,
p. 111.
- [16]: J.BARRALIS et MAEDER: Précis de métallurgie, 1990.
- [17]: J. MARIEL DORLOT, J. PAUL BAILON et J. MASOUANE
Des matériaux. Deuxième édition 1985. Ecole polytechnique de
Montréal.
- [18]: Elaboration d'un alliage d'argent à 05% de cuivre par la
métallurgie des poudres (95) par SAGHI - EL-HADI page 69-70.
E.N.P.
- [19]: Y. KHODAKOV. Chimie minérale. p.23.
- [20]: Technique de l'ingénieur M150. M152. M1625. M2388.
- [21]: J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILPERT et J TALBOT:
Métallurgie générale, MASSON and CIE, édition 1965 Paris
p.329 , p.340, p.335.