

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT *Métallurgie*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Contribution à l'étude de l'influence de
paramètres opératoires sur le comportement
vis à vis de la corrosion aqueuse de
quelques alliages métalliques*

Proposé par :
Hôtel de la monnaie

Etudié par :
HRDDAK, M

Dirigé par :
F. HELLEL

PROMOTION
1 9 9 2

- REMERCIEMENTS-

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur FATAH HELLAL, qu'il me soit permis de le remercier pour l'avoir mené à terme

Je tiens à remercier le personnel de l'Hotel de Monnaie pour leur collaboration et leur sympathie

Je tiens aussi à remercier M^r Kerkar ,M^r Sebihi et M^{elle} Kerboub d'avoir accepter de faire partie du jury.

A tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, je présente ma gratitude et ma sympathie.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère

A mon cher père

A mon frère Mustapha et sa femme Dalila

A toute ma famille

A tous mes amis(es)

A tous ceux qui luttent pour les causes justes

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : THEORIE DE LA CORROSION.....	2
I-1-Généralités .	2
I-2-Processus de corrosion	2
I-3-Mécanismes de corrosion électrochimique .	2
I-4-Facteurs de corrosion.	5
I-5-Morphologie de la corrosion .	7
I-6-Caractérisation de la corrosion.	9
I-7-Inhibiteurs de la corrosion.	9
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	12
II-1-Matériaux utilisés.	12
II-2-Milieus utilisés.	16
II-3-Conditions opératoires.	17
II-4-Essais préliminaires.	19
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	22
III-1-Première série d'expériences.	22
III-2-Deuxième série d'expériences.	24
III-3-Interprétations.	44
III-3-1-Influence de l'état de surface sur la variation de masse et la vitesse de corrosion.	44
III-3-2-Influence du recuit sur la vitesse de corrosion et la variation de la masse de l'alliage Cu79Zn20Ni1.	44
III-3-3-Influence de l'agitation sur la variation de masse. et la vitesse de corrosion.	46
III-3-4-Influence du temps sur la vitesse de corrosion. et la variation de masse.	46
III-3-5-Influence du milieu sur la vitesse de corrosion et la variation de masse	48
III-3-6-Mécanisme de formation de dépôt de corrosion.	49
CONCLUSION GENERALE	54
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION GENERALE

Les pièces de monnaies doivent avoir certaines caractéristiques.

-Elles doivent être toutes petites pour que l'on puisse les porter facilement.

-Leur valeur doit être assez basse de sorte qu'en ayant une petite quantité l'on puisse acheter un bien d'une valeur plus basse

-Les gens doivent trouver difficile de faire une copie d'elles.

-Elles doivent être durables.

Cette dernière caractéristique fait l'objet de notre étude.

Dans le cadre de notre travail, nous nous proposons de faire une étude sur l'influence du temps, du recuit, de l'état de surface, de l'agitation et du milieu sur la corrosion des alliages monétaires, ainsi que la comparaison des matériaux .

Nous avons consacré le premier chapitre à l'étude bibliographique sur la théorie de la corrosion .

Dans le chapitre II, nous présentons la partie expérimentale

Enfin ,les résultats expérimentaux ainsi que les interprétations sont exposés dans le dernier chapitre .

Chap I : THEORIE DE LA CORROSION

I.1 Généralités :

La corrosion fait partie des éléments majeurs qui conduisent à la défaillance et la dégradation des propriétés mécaniques et physico-chimiques des métaux. Elle consiste en une destruction lente et progressive; en effet, les métaux ont tendance sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques à retourner à leur état original d'oxydes, sulfures et carbonates plus stables.

I-2 Processus de corrosion :

La corrosion se développe suivant différents processus. La corrosion chimique est l'un de ces processus qui est une réaction hétérogène entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. La corrosion électrochimique se produit par l'existence de deux phases dans le métal (ou alliage) ou dans le réactif. Cette hétérogénéité détermine la formation d'une pile, d'où l'existence d'un courant électrique qui circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées.

Ces deux types de corrosion sont les plus répandus dans les métaux, mais il en existe d'autres dont :

- * Corrosion biochimique
- * Corrosion par érosion
- * Corrosion sous contraintes

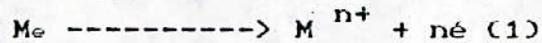
I.3 Mécanismes de corrosion électrochimique :

Le processus électrochimique n'est pas le fait d'une réaction chimique directe du type :

* Métal + agent corrosif ----> produit de corrosion
mais plutôt cette réaction globale représente la combinaison des deux réactions électrochimiques :

- * Métal ----> cations métallique + électrons.
- * Agent corrosif + électrons ----> agent corrosif réduit.

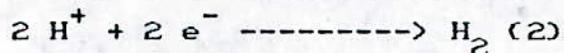
quand un métal est mis au contact d'un électrolyte, les cations du métal ont tendance à passer dans celui-ci en libérant la même charge électrique du nuage électronique.



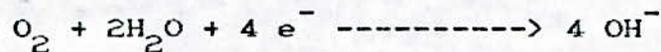
Dans le cas où ces électrons peuvent être consommés en d'autres endroits de la surface du métal, cette réaction d'oxydation, qui conduit à la corrosion de la surface métallique peut se poursuivre dans le temps. On a alors formation de piles entre les zones anodiques où la réaction d'oxydation du métal a lieu, et les zones cathodiques où les réactions de réduction du milieu se produisent.

En général, il y a deux types de réactions de réduction qui peuvent se produire :

En l'absence d'oxygène dissous, la seule réduction possible est celle des protons, qui s'accompagne de dégagement d'hydrogène.



En présence d'oxygène :



Quand une telle pile de corrosion débite, le courant électrique circule par transfert d'électrons à l'intérieur du métal de l'anode vers la cathode et par transfert d'ions à l'intérieur de l'électrolyte, les cations allant vers la cathode et les anions vers l'anode.

La figure-1 illustre schématiquement ces mécanismes, avec ou sans participation de l'oxygène dans le cas du fer.

I-4 Facteurs de la corrosion :

La corrosion met en présence deux partenaires, le matériau et le réactif, de ce fait les facteurs de la corrosion seront les suivants :

I.4.1 Milieu :

* L'agitation :

L'agitation permet le renouvellement continu de l'interface métal-électrolyte et augmente la cinétique de transport des ions métalliques vers la solution.

* Le pH.

* La température et la pression

* Les additions d'inhibiteurs.

* La concentration en oxygène qui provoque la corrosion par aération différentielle.

I.4.2 Matériau

I.4.2.1 Composition et état structural :

Un métal et à plus forte raison un alliage, ne sont jamais totalement homogènes. Ils contiennent des impuretés, ainsi que des additions destinées à leur conférer des propriétés particulières.

Un métal relativement pur se corrode moins qu'un métal riche en éléments résiduels.

D'une manière générale, l'état structural est très important et une phase unique et homogène a une moindre tendance à se corroder.

I.4.2.2 Opérations métallurgiques :

Lorsqu'un métal ou un alliage se corrode, il a dans sa structure les hétérogénéités génératrices de sa destruction, et il est bon de se rappeler qu'il a acquis cette structure au cours des différents stades métallurgiques subis antérieurement et qui sont :

- * L'élaboration.
- * Les opérations mécaniques.
- * Les traitements thermiques.

Les traitements thermiques peuvent entraîner la dissolution ou au contraire la précipitation de certains éléments, ce qui peut affecter le comportement chimique du métal. Ils peuvent aussi introduire une modification de composition de la surface du métal (décarburation,...) ou entraîner la formation d'une couche d'oxyde plus au moins protectrice.

I.4.2.3 Etat de surface :

La corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz, il est logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement vis-à-vis de la corrosion.

Les irrégularités superficielles augmentent la surface du métal au contact du réactif.

De plus une corrosion par aération différentielle peut apparaître. En effet, la concentration en oxygène peut différer d'une région à une autre, on a alors formation d'une pile.

I.4.3 Conditions d'utilisation :

Ces conditions sont présentées ci-dessous :

- * Nature et procédé d'assemblage.
- * Disposition dans le milieu.
- * Formes des pièces.
- * Sollicitations mécaniques.

I.4.4 Temps :

Pendant la mise en service, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz.

Les courbes potentiels de dissolution-temps peuvent présenter différents aspects (fig:3)

-Le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion protecteur . C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré (courbe a).

-Le potentiel devient de moins en moins noble. Il y a attaque continue du métal .C'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude(courbe b).

-Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a attaque, suivie de passivation C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique (courbe c).

-Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis est détruite. Le métal est alors mis à nu . C'est le cas de l'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercurieux (courbe d).

I.5 Morphologie de la corrosion:

On décrit ci-dessous les principales formes de corrosion qui sont illustrées par la (fig: 3)

* La corrosion uniforme(fig 3-a):

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte.

* La corrosion par piqûres(fig3-b):

Il s'agit d'attaques très ponctuelles généralement liées à la création d'anodes peu étendues à coté d'une large cathode.

* La corrosion intergranulaire(fig 3-c):

Elle se traduit par décohésion des grains de la structure métallique par suite de précipitation d'une phase ou d'un produit de corrosion.

* La corrosion sélective(fig3-d):

Un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué.

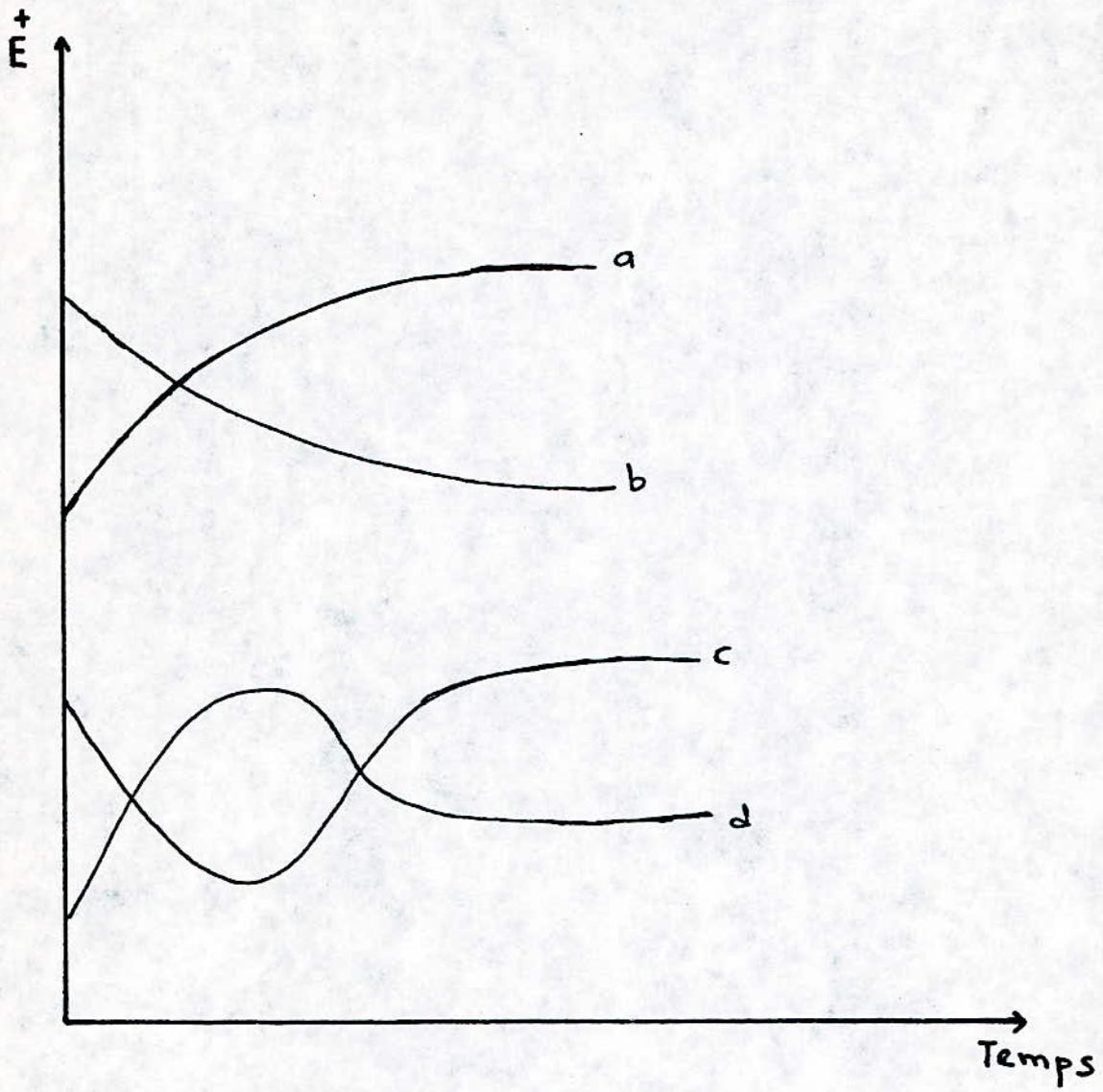


Fig 2 : Principales formes des courbes potentiel - temps [2].

* La corrosion fissurante sous tension(fig3-e):

Elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques et d'une attaque du milieu.

* La corrosion intragranulaire:

Elle se manifeste à l'intérieur des cristaux.

* La corrosion par crevasses ou caverneuse(fig3-f):

Il s'agit alors d'une corrosion qui se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièce métallique et une autre, métallique ou non, entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner.

I.6 Caractérisation de la corrosion.

Le phénomène de corrosion se traduit par la variation de poids, différence de l'état de surface et du potentiel de dissolution ainsi que l'affaiblissement des propriétés mécaniques.

I.7 Inhibiteurs de corrosion :

I.7.1 Généralités :

D'une manière générale, l'inhibiteur filmera les surfaces métalliques supprimant ainsi le contact métal-électrolyte.

Toutefois, le filmage dépend du caractère ionique des produits utilisés. Trois types d'inhibiteur sont disponibles .

I.7.2 Les inhibiteurs anioniques :

Ces produits vont filmer les anodes, essentiellement en réagissant avec le métal émis à l'anode. Un dépôt (produit de réaction inhibiteur $/Me^{n+}$) colmate l'anode. (fig: 4)

Il est impératif que l'ensemble de l'anode soit totalement colmatée. Sinon, on aura simplement réduit la surface d'attaque sans diminuer l'intensité de corrosion.

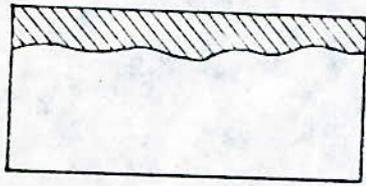
La densité de courant sera donc élevée dans les zones anodiques

I.7.3 Les inhibiteurs cathioniques :

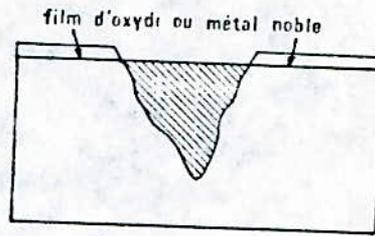
Ces produits ayant, par leur tendance ionique, une affinité pour les électrons vont filmer les zones cathodiques. (fig: 4)

I.7.4 Les inhibiteurs mixtes :

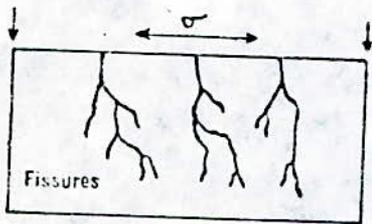
Ils agissent sur les anodes et sur les cathodes.



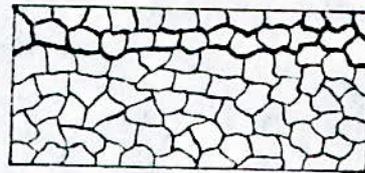
a - corrosion uniforme



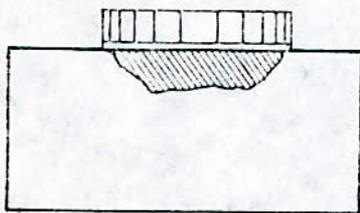
b - corrosion par piqures



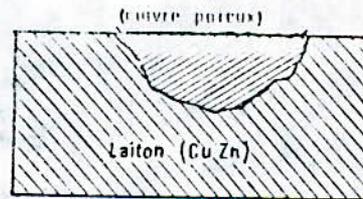
e - fissuration par corr. sous tension



c - corrosion intergranulaire

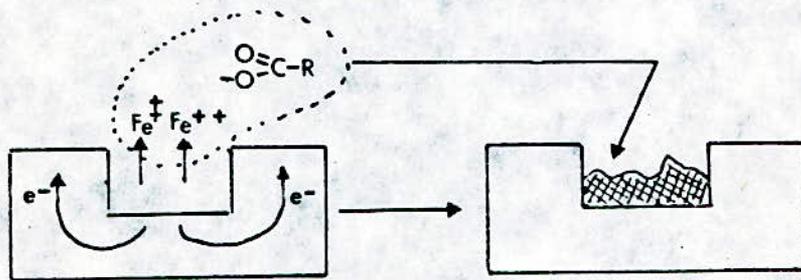


p - corrosion aux interstices

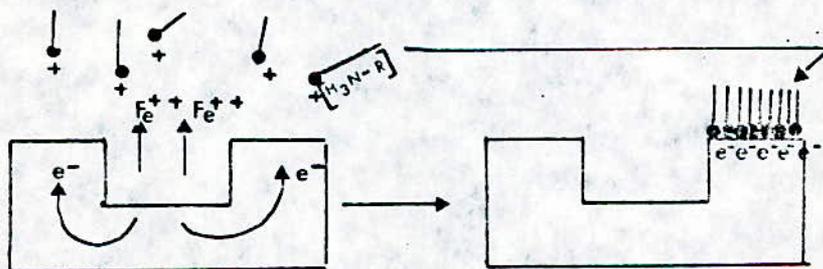


d - corrosion sélective

Fig. 3 : Les principaux types de corrosion [15].



Inhibiteur anodique



Inhibiteur cathodique

FIG 4 : Mécanismes d'inhibition .

Chapitre II :PARTIE EXPERIMENTALE

II 1 Présentation des matériaux :

Les échantillons ont été fournis par l'Hotel de la monnaie sous forme de flans. Ils sont à l'état non poinçonné. Deux types de flans ont été utilisés :

- * Les flans recuits
- * Les flans non recuits
- * L'analyse chimique a été faite par spectrometrie [14].

a) Alliage Al 95 Mg 5 (Flans de 10 centimes):

* Composition chimique : Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

elements ents	Cu	Pb	Zn	Fe	Si	Mn	Al	Mg	Cr	Ti
compo- -ition (%)	0,008	0,012	0,005	0,249	0,113	0,164	96,38	3,082	0,018	0,005

Tableau 1 : Composition chimique de l'alliage Al95Mg5

* La structure de cet alliage est polycristaline et monophasée (fig: 5). La phase α est une solution solide de substitution du magnésium dans l'aluminium. Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées [14].

La taille moyenne des grains est estimée à environ 31 microns.

b) Acier inoxydable ferritique Z8 C17 (Flans de 1 Dinar):

* Composition chimique: La composition est donnée dans le tableau 2

elements	Fe	Cr	Mn	Si	C	S	P
composition(%)	Reste	15,35	0,35	0,29	0,074	0,001	0,017

Tableau 2 : Composition chimique de l'acier Z8C17

* L'acier inoxydable ferritique Z8 C17 est biphasé (fig:6), il est constitué .

1) d'une matrice ferritique qui est une solution solide de substitution du chrome dans le fer.

2) de carbures $Cr_{23}C_6$ sous forme de fines particules dispersées dans les grains ferritiques et sur les joints de grains. [9].

c) Alliage Cu79 Zn20 Ni1(Flans de 50 centimes) :

*Composition chimique: elle est présentée dans le tableau 3.

elements	Cu	Su	Zn	Fe	As	Sb	Al	S	Mg	Ag	Cr	Ni
composition	84,80	0,018	13,89	0,078	0,011	0,053	0,065	0,034	0,004	0,006	0,039	1,002

Tableau 3 : Composition chimique de l'alliage Cu79Zn20Ni1

La structure de cet alliage est polycristalline et monphasée (fig: 5). La phase α est une solution solide ternaire de substitution du Zn et du Ni dans le cuivre. Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées. La taille moyenne des grains est 37 microns. [14].

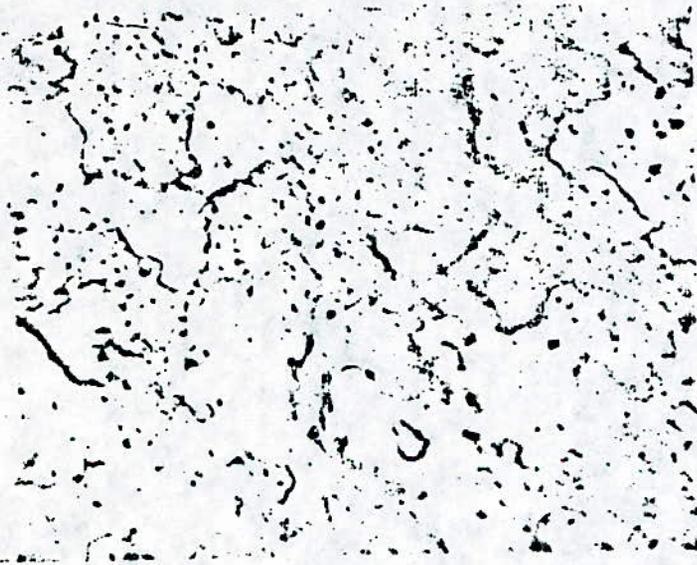
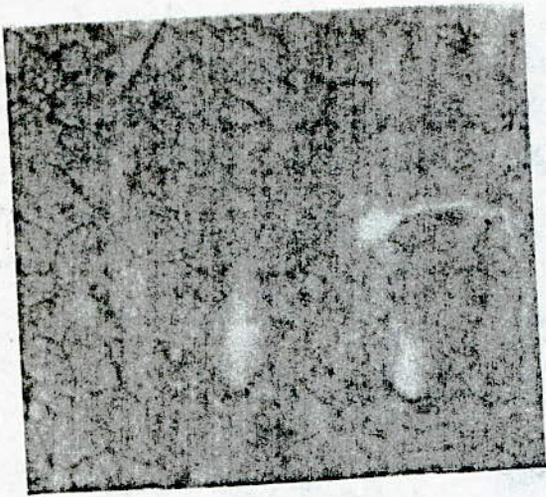
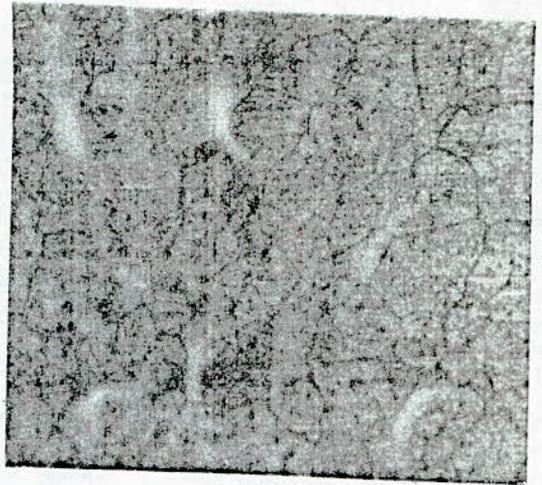


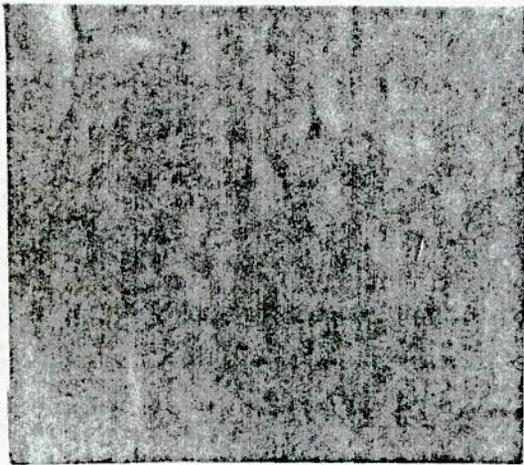
Fig 6 : structure de l'acier Z8C17 .
(Grossissement 200) .



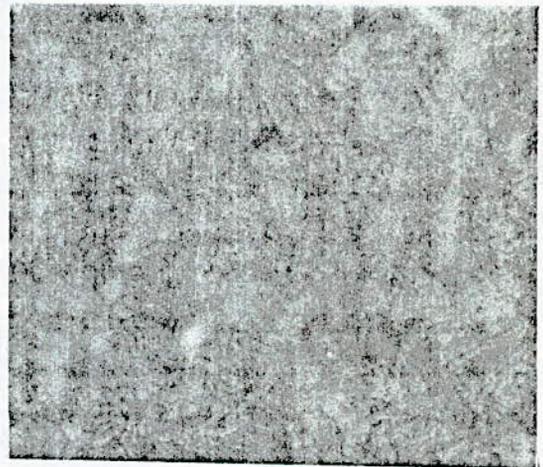
pièce de 5 c.
95% Al - 5% Mg



pièce de 10 c
95% Al - 5% Mg



pièce de 20 c
79% Cu - 20% Zn - 1% Ni



pièce de 50 c
79% Cu - 20% Zn - 1% Ni

Planche. Structure Métallurgique d'Alliages Monétaires
(x 200)

Cette composition s'éloigne de la composition théorique. Cela provient des conditions d'élaboration et de traitements.

II.2 Milieux utilisés:

a) L'eau de mer :

L'eau a été utilisé comme étant un milieu agressif.

Les principaux constituants de l'eau de mer sont :

- Le chlorure de sodium 27,3g/l
- Le chlorure de magnesium 3,4g/l
- Le sulfate de magnesium 2g/l
- Le sulfate de calcium 1.3g/l
- Le chlorure de potassium 0.6g/l
- Le carbonate de calcium 0.1g/l

Le milieu marin est alcalin, le pH de l'eau de mer varie entre 7,5 et 8,4; et la salinité est en moyenne de 3,5%.

b) Solution de lavage :

* C'est une solution alcaline tamponnée aux silicates, à haut pouvoir détersif qui se distingue par sa teneur en phosphates polymères.

* En plus de son rôle de nettoyage, la solution de lavage devra permettre d'éviter les corrosions d'échantillons. Ce résultat est obtenu par la l'addition dans le détergent d'une certaine quantité d'inhibiteurs de corrosion (phosphates polymères).

* cette solution est utilisée dans la chaine de production des pieces de monnaies.

II-3 Conditions opératoires:

- * Les deux séries d'expériences sont effectuées sur les 34 échantillons suivants:
 - 8 premiers échantillons en Al95Mg5 (Flans de 10 centimes) dont 4 présentant un état de surface lisse (R_{a1}), obtenu après polissage mécanique sur des disques en papier abrasif de granulométrie allant de 120 à 1000. La finition a été faite à la pâte diamantée. Et les 4 autres présentent un état de surface rugueux (R_{a2}), obtenue après polissage mécanique sur du papier abrasif 120.
 - 8 échantillons en acier Z8C17 (Flans de 1 Dinar) dont 4 présentant un état de surface (R_{a1}) et le reste (R_{a2}).
 - 8 échantillons en Cu79Zn20Ni1 non recuit dont 4 présentent un état de surface (R_{a1}) et les autres (R_{a2}).
 - 10 échantillons en Cu79Zn20Ni1 recuit, les 6 premiers présentent un état de surface rugueux (R_{a2}) et les 4 derniers un état de surface lisse .

Remarque: R_{a1} représente 0.15μ et R_{a2} 10μ

* le dispositif expérimental comprend :

- Une cuve contenant la solution .
- Des supports en plastique.
- Un pH mètre et un thermomètre pour la mesure du pH, du potentiel et de la température.
- Un agitateur et un barreau magnétique.

* Les échantillons ont été pesés d'abord, puis plongés dans une solution (fig: 7), durant un temps t , les échantillons ont été sorti du bain, puis séchés et pesés une deuxième fois. Les essais ont été effectués à température ambiante. Les valeurs du pH ont été relevés pendant l'expérience

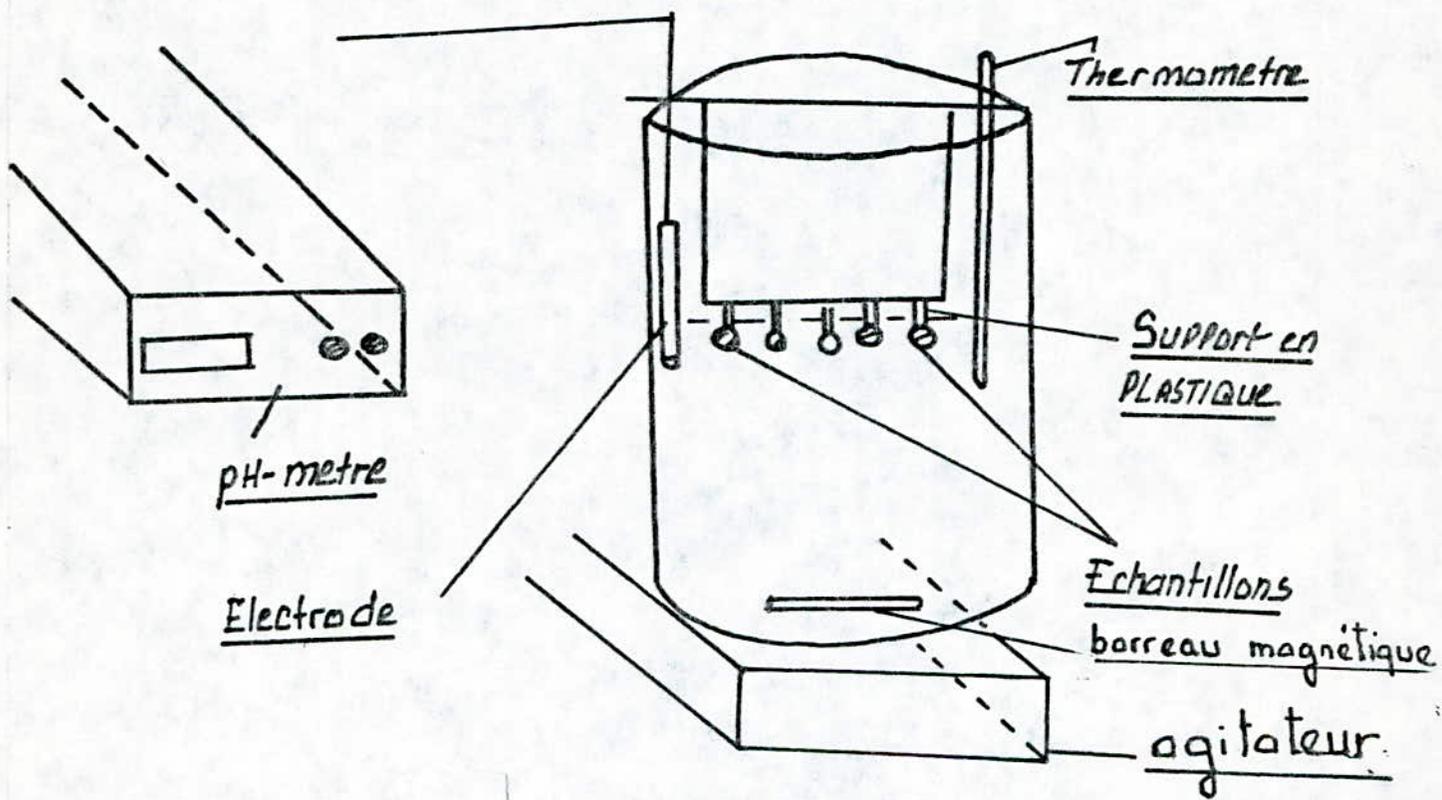


FIG: 7 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.4 Essais préliminaires :

Les essais préliminaires seront effectués dans le but de fixer le facteur temps pour nos expériences.

II.4.1 Premier essai.

L'essai va être effectué sur l'échantillon en Al95 Mg5, plongé dans l'eau de mer non agitée. Les valeurs du potentiel ont été relevées pendant l'expérience (fig: 8)

II.4.1.1 Résultats

Les résultats de cet essai sont présentés dans le tableau suivant

Temps	0	30"	1'	1'30"	2'	2'30"	3'	3'30"	4'	4'30"
E(mv)	-329	-334	-335	-338	-340	-342	-346	-347	-349	-351

Temps	5'	5'30	6'	6'30	7'	7'30	8'	8'30	9'	9'30
E(mv)	-351	-353	-354	-354	-355	-357	-359	-360	-360	-360

Temps	10'	10'30	11'	11'30	12'	12'30	13'	13'30	14'	14'30
E(mv)	-360	-360	-360	-360	-360	-360	-360	-360	-360	-360

Tableau N° 4 Résultats du premier essai

II.4.2 Deuxième essai:

L'essai est effectué sur l'échantillon en Al95 Mg5 plongé dans l'eau de mer agitée (fig:7).

II.4.2.1 Résultats

Les résultats de cet essai sont présentés dans le tableau suivant

Temps	0	30"	1'	1'30"	2'	2'30"	3'	3'30"	4'	4'30"
E(mv)	-340	-356	-358	-359	-360	-361	-362	-364	-365	-365

Temps	5'	5'30	6'	6'30	7'	7'30	8'	8'30	9'	9'30
E(mv)	-366	-368	-371	-373	-374	-374	-375	-377	-378	-380

Temps	10'	10'30	11'	11'30	12'	12'30	13'	13'30	14'	14'30
E(mv)	-381	-381	-382	-383	-383	-384	-384	-385	-386	-387

Tableau N°5: Résultats du deuxième essai

Observations :

Les deux échantillons ont subi des variations de masse. La variation est plus importante dans le cas de l'essai sans agitation. Le potentiel de l'échantillon émergé dans la solution non agitée tend plus rapidement vers une valeur stationnaire (fig:8). Ceci est dû au dépôt protecteur qui s'est formé.

Conclusion :

Ces essais de courte durée nous ont permis de choisir des temps au delà de 24 heures, pour se mettre dans les conditions industrielles en tenant compte du milieu.

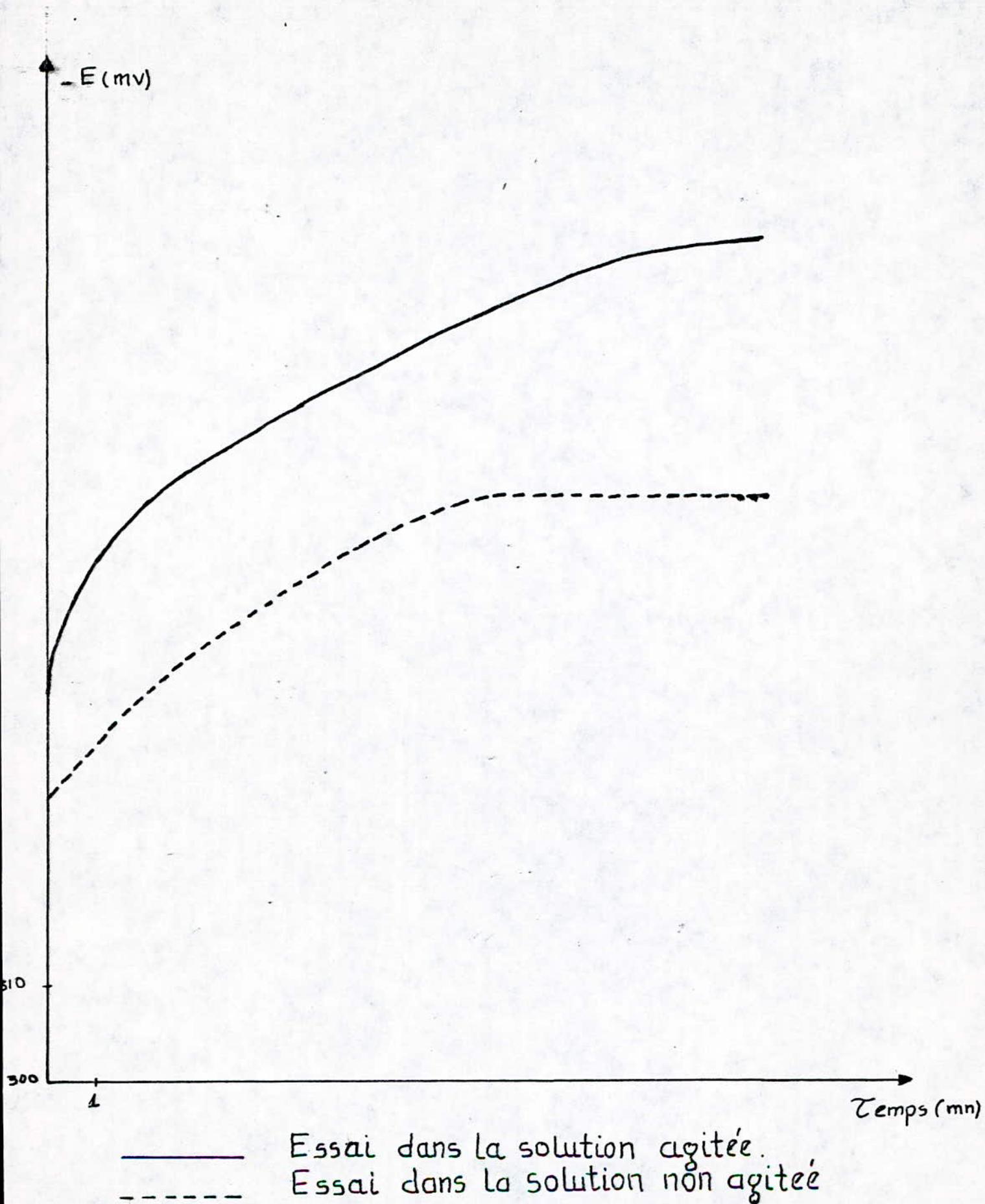


Fig:8 : Evolution du potentiel de Ag55Mg5 dans l'eau de mer en fonction du temps.

Nous présentons l'ensemble des essais effectués dans le tableau suivant :

Tableau Récapitulatif De Tous Les Essais.

Milieux ETAT DE SURFACE Materiaux		Eau de Mer		Solution de lavage	
		Ra ₁	Ra ₂	Ra ₁	Ra ₂
Acier inoxydable Z8C17 Recuit		+	+	+	+
AL95Mg5 Recuit		+	+	+	+
Cu79Zn80Ni1 Recuit	Agitée	-	+	-	+
	Non Agitée	+	+	+	+
Cu79Zn80Ni1 Non Recuit		+	+	+	+

CAPITRE III: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Deux series d'expériences ont été effectuées, l'une dans l'eau de mer et l'autre dans la solution de lavage

III.1- Premiere serie d'expériences :

Cette serie a été effectuée sur 17 échantillons plongés dans l'eau de mer

III.1-1 Premier essai :

Les resultats de 24 h dans l'eau de mer non agitée sont groupés dans le tableau suivant:

Materiaux	Etat de surface	Masse avant essai (g)	Masse après essai (g)	Variation de masse (g)	Vitesse de corrosion (A/m ²)
Al95 Mg5 recuit	Ra ₁	1,5014	1,5093	+0,0079	0,06.10 ⁻²
	Ra ₂	1,1081	1,1247	+0,0166	0,13.10 ⁻²
Z8 C17 recuit	Ra ₁	6,0477	6,0610	+0,0033	0,020.10 ⁻²
	Ra ₂	6,0495	6,0615	+0,0120	0,073.10 ⁻²
Cu79 Zn20 N1 recuit	Ra ₁	4,6583	4,668	+0,0101	0,035.10 ⁻²
	Ra ₂	4,7445	4,7577	+0,0132	0,04.10 ⁻²
Cu79 Zn20 N1 non recuit	Ra ₁	4,2026	4,2167	+0,0141	0,049.10 ⁻²
	Ra ₂	4,6054	4,6212	+0,0158	0,052.10 ⁻²

Tableau N° 6: Resultats du premier essai

III.1.2 Deuxième essai :

Les résultats de l'essai de 24 h dans l'eau de mer agitée sont présentés dans le tableau suivant:

Materiaux	Etat de surface	Masse avant essai (g)	Masse après essai (g)	Variation de masse (g)
Cu79 Zn20 Ni1 recuit	Ra ₂	4.6785	4.6840	0.0055

Tableau 7 : Résultats du deuxième essai

III.1.3 Troisième essai

Les résultats de l'essai de 7 jours dans l'eau de mer non agitée sont groupés dans le tableau suivant

Materiaux	Etat de surface	Masse avant essai (g)	Masse après essai (g)	Variation de masse (g)	Vitesse de corrosion (A/m ²)
Al95 Mg5 recuit	Ra ₁	1,3318	1,5333	+0,0215	0,024.10 ⁻²
	Ra ₂	1,5168	1,5415	+0,0247	0,028.10 ⁻²
Z8 C17 recuit	Ra ₁	5,8896	5,9061	+0,0165	0,013.10 ⁻²
	Ra ₂	6,0536	6,0722	+0,0186	0,016.10 ⁻²
Cu79 Zn20 N1 recuit	Ra ₁	4,4747	4,4918	+0,0171	0,008.10 ⁻²
	Ra ₂	4,8638	4,8826	+0,0188	0,009.10 ⁻²
Cu79 Zn20 N1 non recuit	Ra ₁	4,7042	4,7226	+0,0184	0,009.10 ⁻²
	Ra ₂	4,7665	4,8023	+0,0358	0,017.10 ⁻²

Tableau 8 : Résultat du troisième essai

III.2-deuxieme serie d'expériences:

Cette serie s'effectue dans les memes conditions que la premiere sauf que dans ce cas le milieu utilise est la solution de lavage

III.2.1 premier essai :

les resultats de l'essai de 24 h dans la solution de lavage sont presentes dans le tableau suivant :

Materiaux	Etat de surface	Masse avant essai (g)	Masse apres essai (g)	Variation de masse (g)	Vitesse de corrosion (A/m ²)
Al95 Mg5 recuit	Ra ₁	1,4468	1,4496	+0,0128	0,034.10 ⁻²
	Ra ₂	1,5175	1,5325	+0,0118	0,182.10 ⁻²
Z8 C17 recuit	Ra ₁	6,0140	6,0369	+0,0212	0,012.10 ⁻²
	Ra ₂	5,9620	6,0117	+0,0427	0,302.10 ⁻²
Cu79 Zn20 N1 recuit	Ra ₁	4,5892	4,5925	+0,003	0,011.10 ⁻²
	Ra ₂	4,8208	4,8304	+0,012	0,044.10 ⁻²
Cu79 Zn20 N1 non recuit	Ra ₁	4,6207	4,6256	+0,0019	0,017.10 ⁻²
	Ra ₂	4,8263	4,8389	+0,016	0,051.10 ⁻²

Tableau 9 : Resultats du premier essai.

III.2.2 deuxième essai :

les résultats de l'essai de 24 h dans la solution de lavage agitée sont présentés dans le tableau suivant :

Materiaux	Etat de surface	Masse avant essai (g)	Masse après essai (g)	δm
Cu79 Zn20 Ni1 recuit	Ra ₂	4,6785	4,6814	0.0029

Tableau 10: Résultats du deuxième essai.

III.2.3 troisième essai :

les résultats de l'essai de 7 jours dans la solution de lavage non agitée sont regroupés dans le tableau suivant :

Materiaux	Etat de surface	Masse avant essai (g)	Masse après essai (g)	Variation de masse (g)	Vitesse de corrosion (A/m ²)
Al95 Mg5 recuit	Ra ₁	1,3487	1,3666	+0,0179	0,031.10 ⁻²
	Ra ₂	0,8159	0,8351	+0,0192	0,033.10 ⁻²
Z8 C17 recuit	Ra ₁	6,0931	6,1143	+0,0212	0,019.10 ⁻²
	Ra ₂	5,9620	6,0117	+0,0497	0,302.10 ⁻²
Cu79 Zn20 Ni1 recuit	Ra ₁	4,6175	4,6327	+0,0152	0,008.10 ⁻²
	Ra ₂	4,7883	4,8078	+0,0195	0,009.10 ⁻²
Cu79 Zn20 Ni1 non recuit	Ra ₁	4,6853	4,7047	+0,0194	0,009.10 ⁻²
	Ra ₂	4,5977	4,6302	+0,0325	0,016.10 ⁻²

Tableau 11 : Résultats du troisième essai.

Observations:

- Les échantillons rugueux subissent des variations de masses plus importantes que celles des échantillons lisses (fig: 10).

- La variation de masse de l'alliage Cu79 Zn20 Ni1 recuit est moins importante que celle du même alliage non recuit.

- La vitesse de corrosion augmente avec l'état de surface (fig: 11).

- La variation de masse augmente avec le temps (Fig: 12.)

- La vitesse de corrosion est plus grande pour l'alliage Cu79 Zn20 Ni1 non recuit que celle de l'alliage Cu79 Zn20 Ni1 recuit.

- La vitesse de corrosion diminue avec le temps (fig 13).

- Les échantillons immergés dans les solutions stagnantes subissent des variations de masse moins importantes que ceux plongés dans les solutions agitées

- L'aspect extérieur de tous les échantillons a changé, et leur brillance a diminué.

* Nous presentons ici l'évolution du pH en fonction du temps de la solution de lavage non agitée. (fig: 9)

Temps	p ^H
0 s	11,68
3 ^H 30mn	11,55
25 ^H	11,15
43 ^H 30mn	11,02
85 ^H	10,75

Remarque: La vitesse de corrosion a été obtenue par la loi de Faraday:

$$\delta_m = \frac{A \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$$

t: temps

i: densité de courant

A: masse molaire

n: Nombre d'électron mis en jeu

F: constante de Faraday

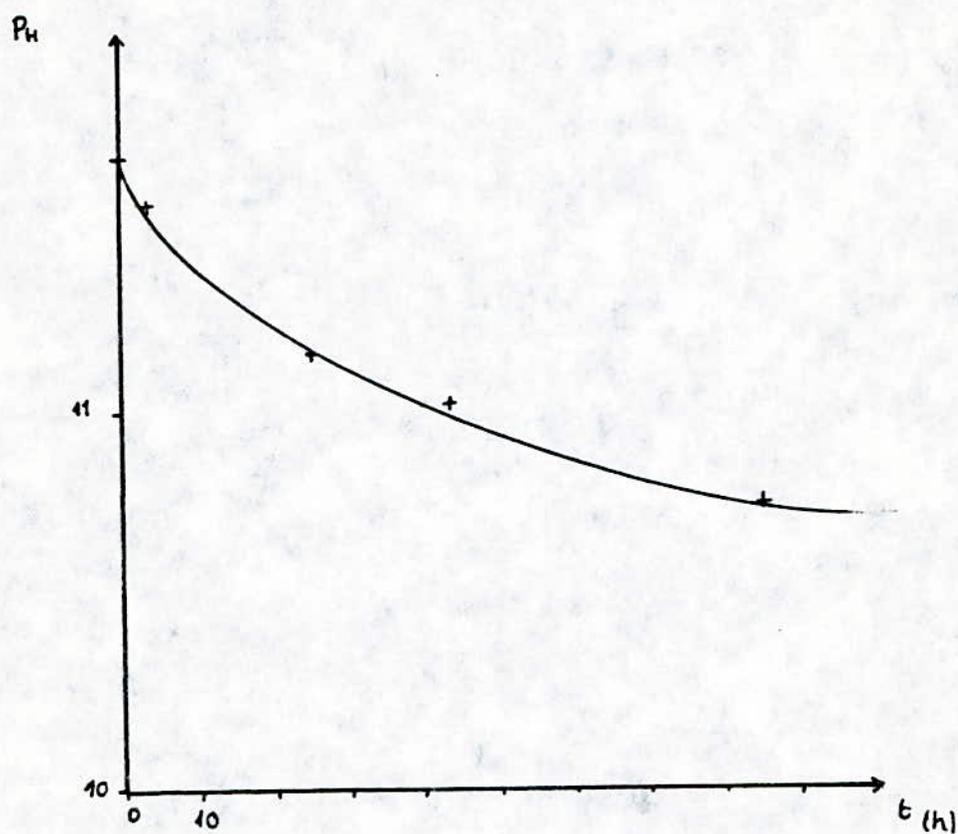
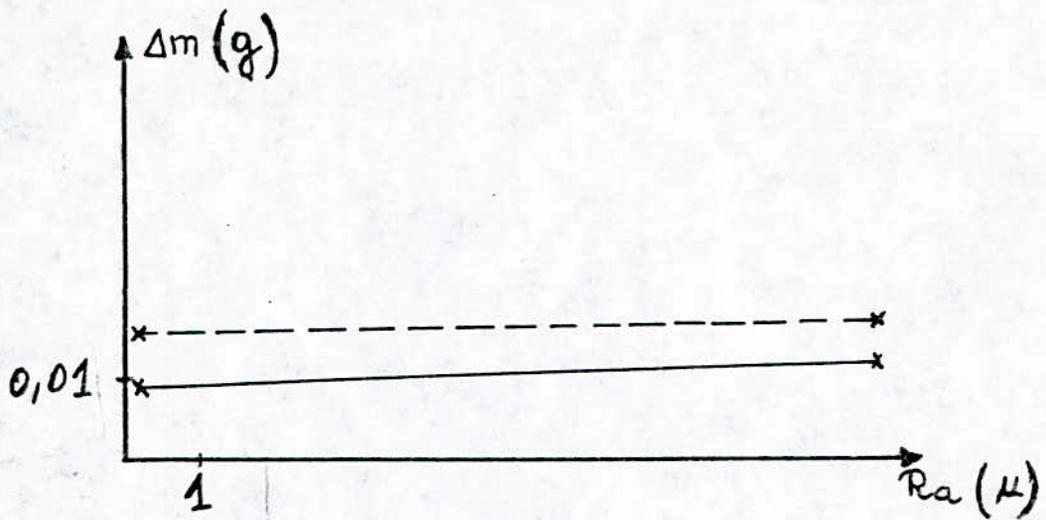
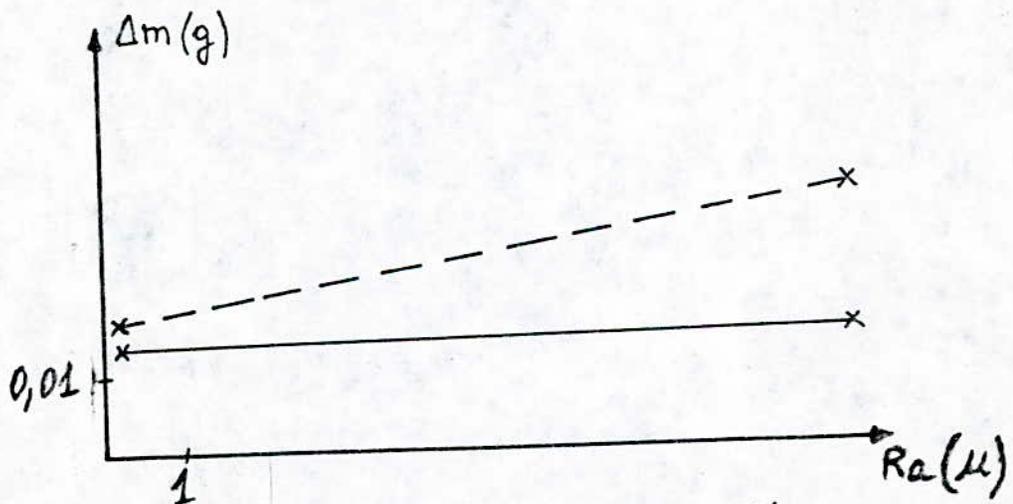


Fig. 9 : Evolution du pH de la solution de lavage non agitée en fonction du temps.



c - Cu 79 Zn 20 Ni 1 recuit

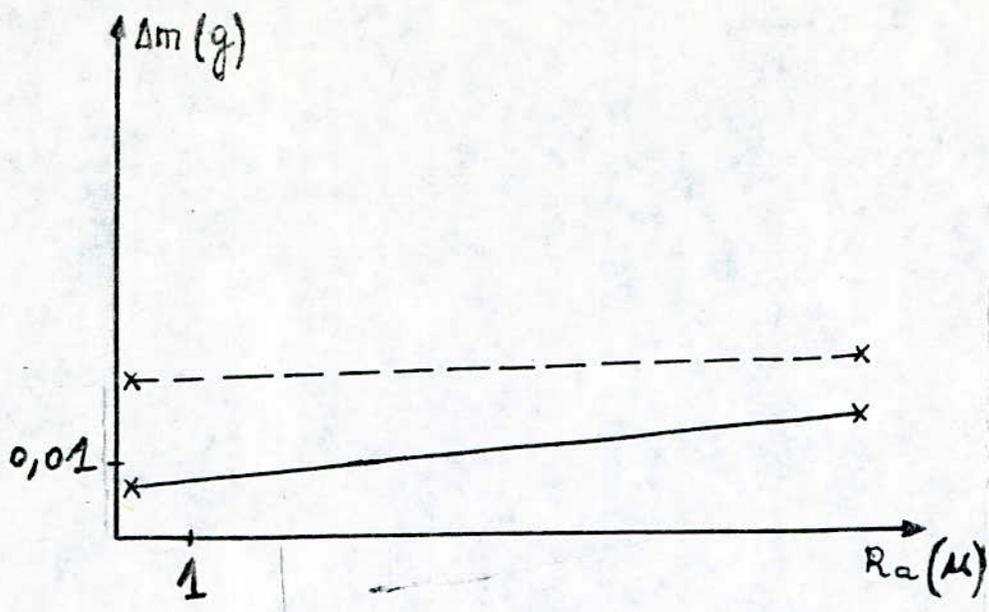


d - Cu 79 Zn 20 Ni 1 non recuit

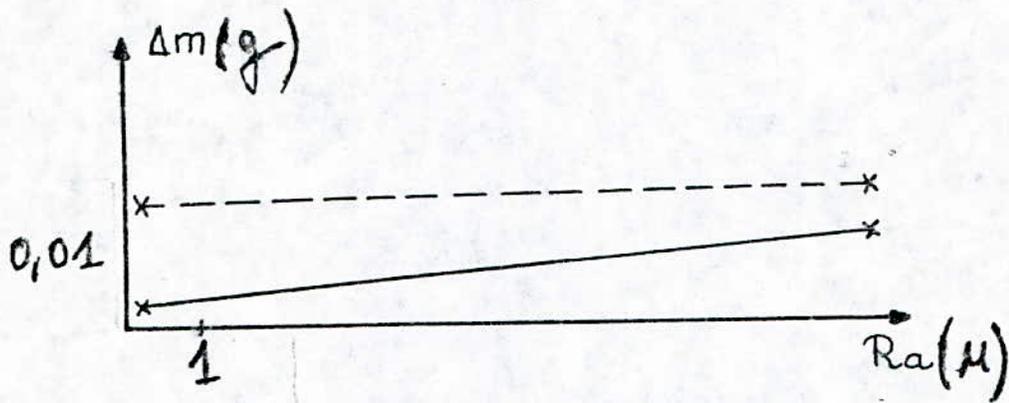
7 jours

1 jour

fig: 106 Variation de masse en fonction de l'état de surface dans l'eau de mer. non agitée



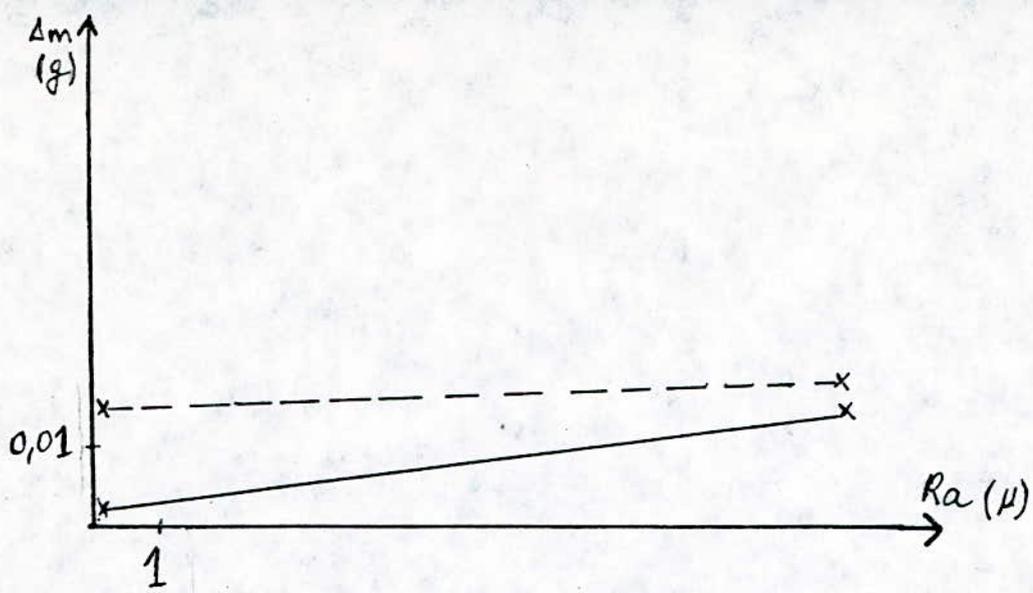
a. Al95Mg5 recuit



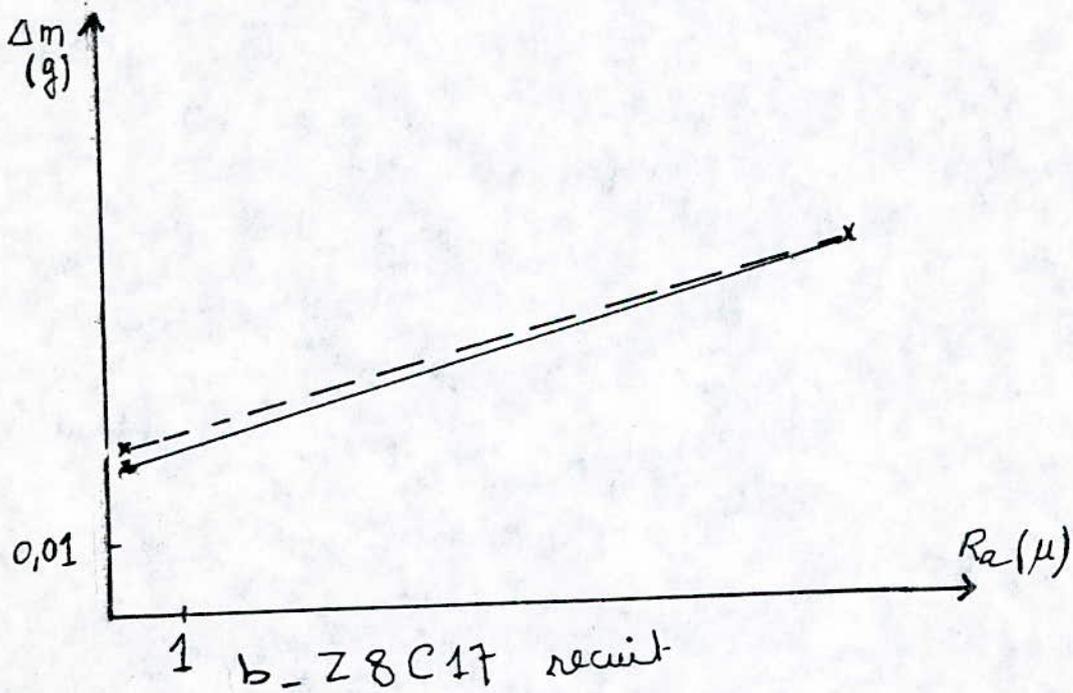
b. Z80C17 recuit

Fig_{10a}: Variation de masse en fonction de l'état de surface dans l'eau de mer non agitée.

--- 7 jours
 — 1 jours



a. Al95Mg5 recuit



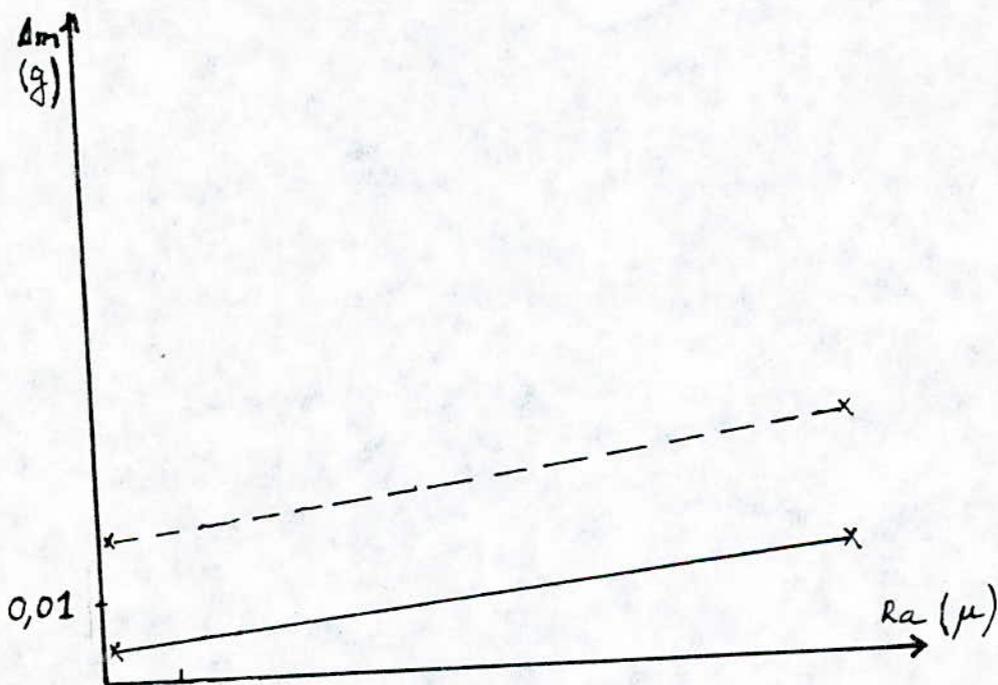
b. Z8C17 recuit

--- 7 jours .
 — 1 jour .

fig 10c: Variation de masse en fonction de l'état de surface dans la solution de lavage non agitée.



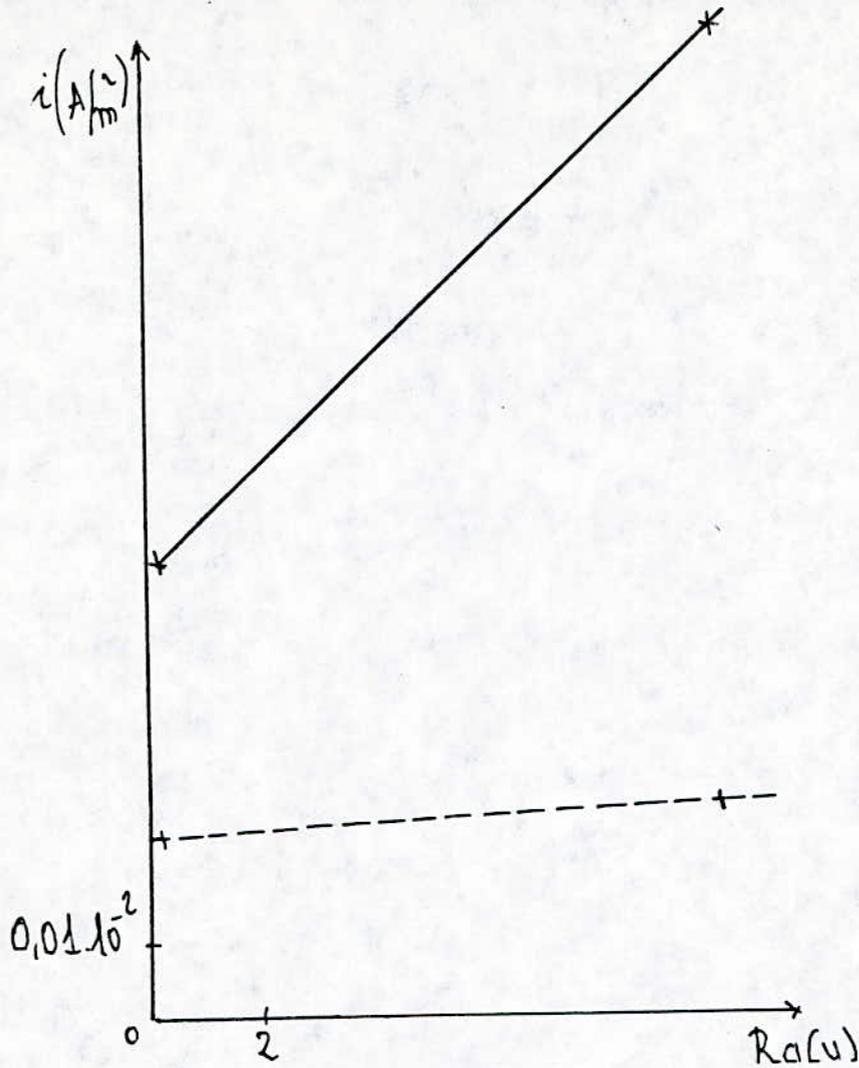
c - Cu79Zn20Ni1 recuit



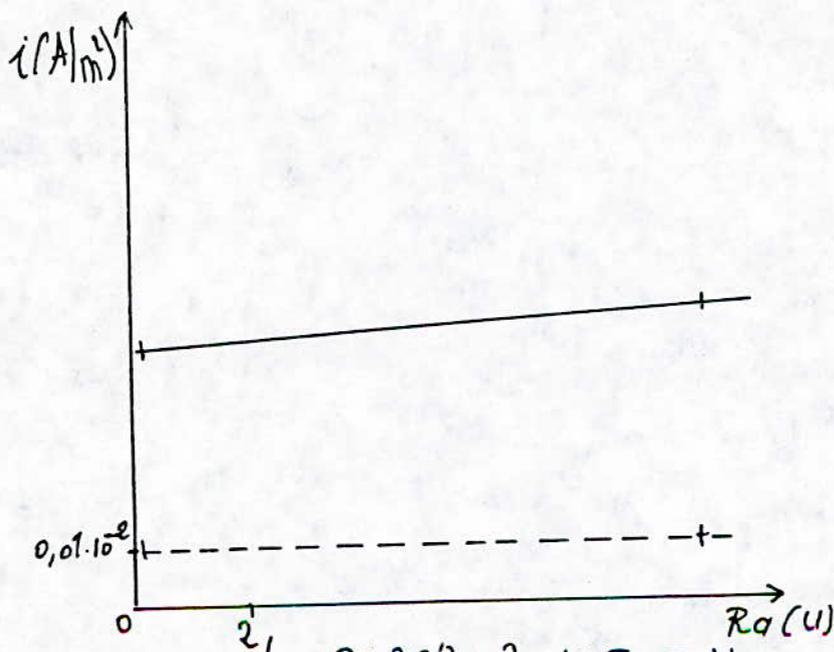
d - Cu79Zn20Ni1 non recuit

— 1 jour.
 --- 7 jours.

fig: 10d: Variation de masse en fonction de l'état de surface dans la solution de lavage non agitée.



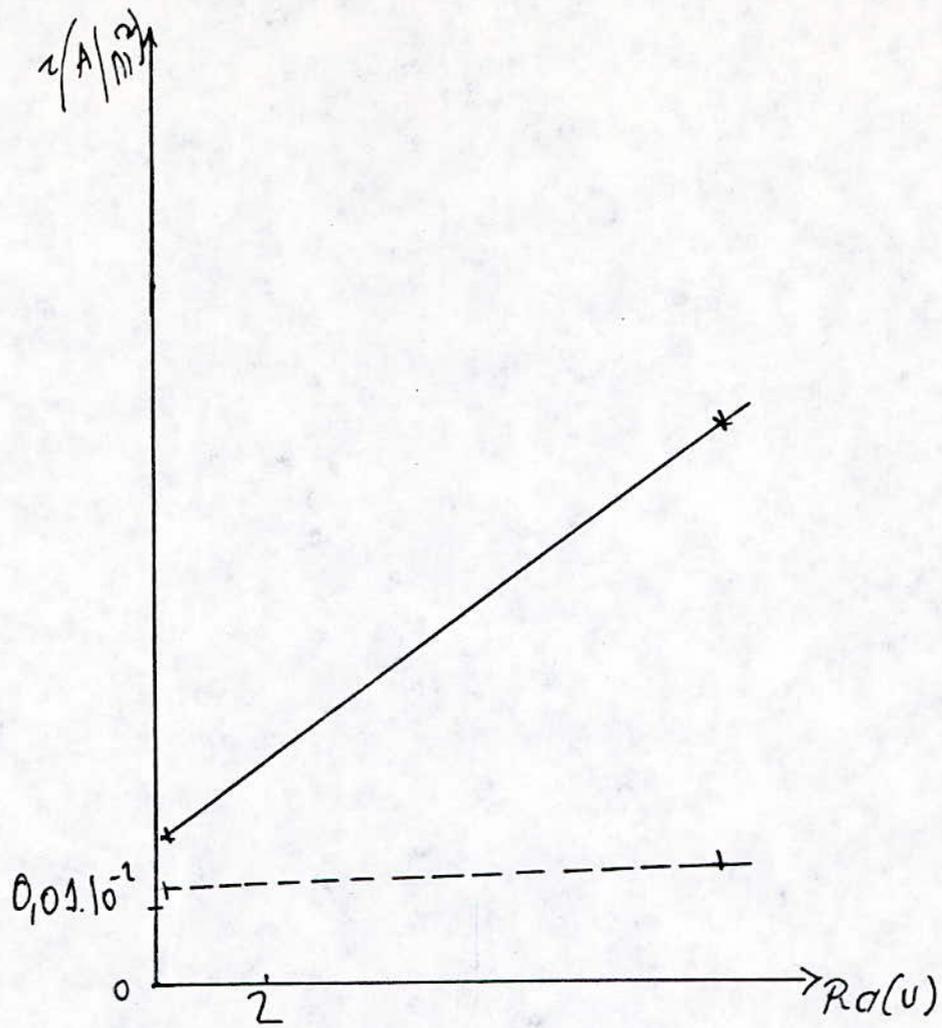
a. Al 99.995



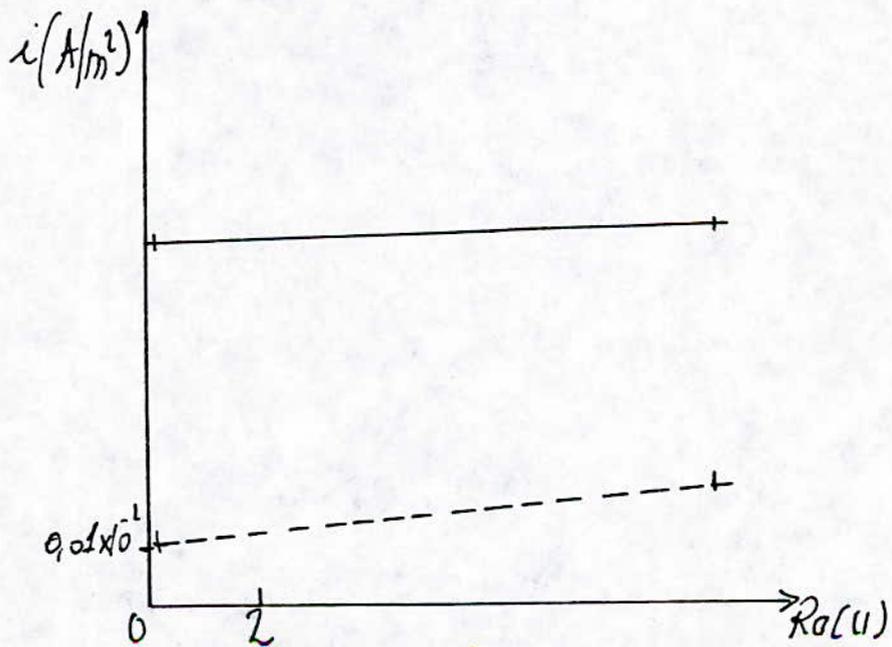
b. Cu 99.7 Zn 0.201 recuit

--- 7 jours
 — 1 jour

fig 12.a. Vitesse de Corrosion en fonction de l'état de surface dans l'eau de mer non agitée



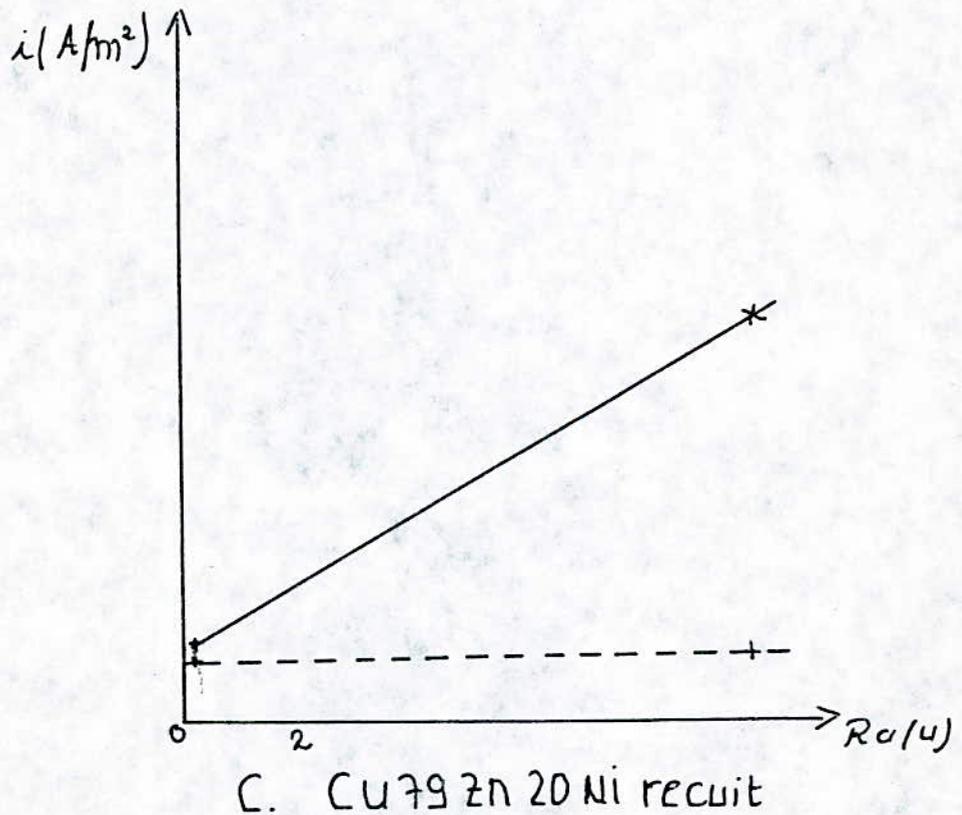
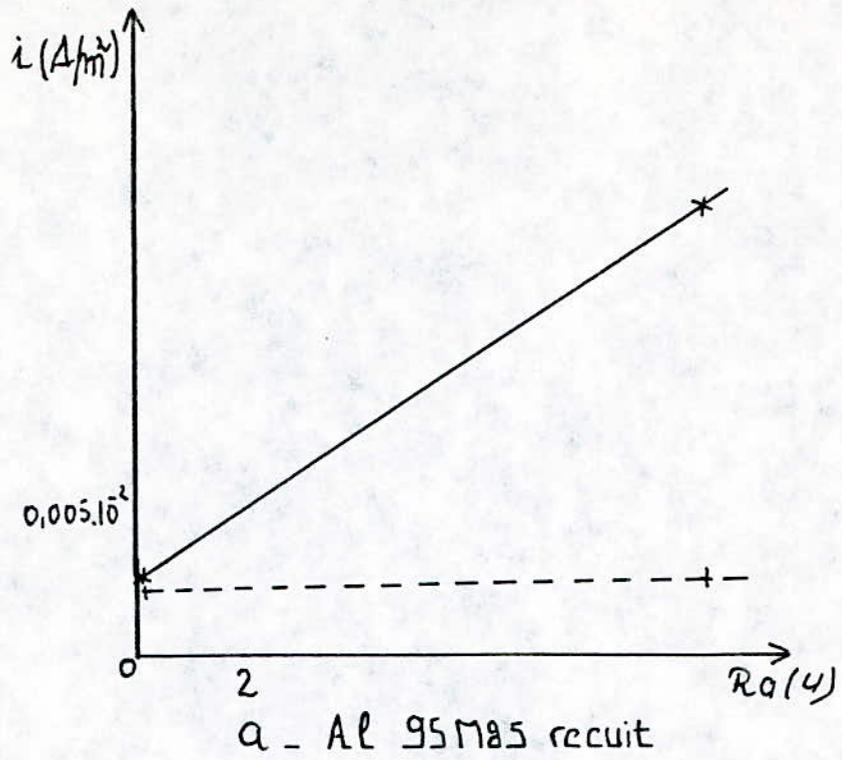
C. ZINC



C. CU79 EN ZONE Non recuite

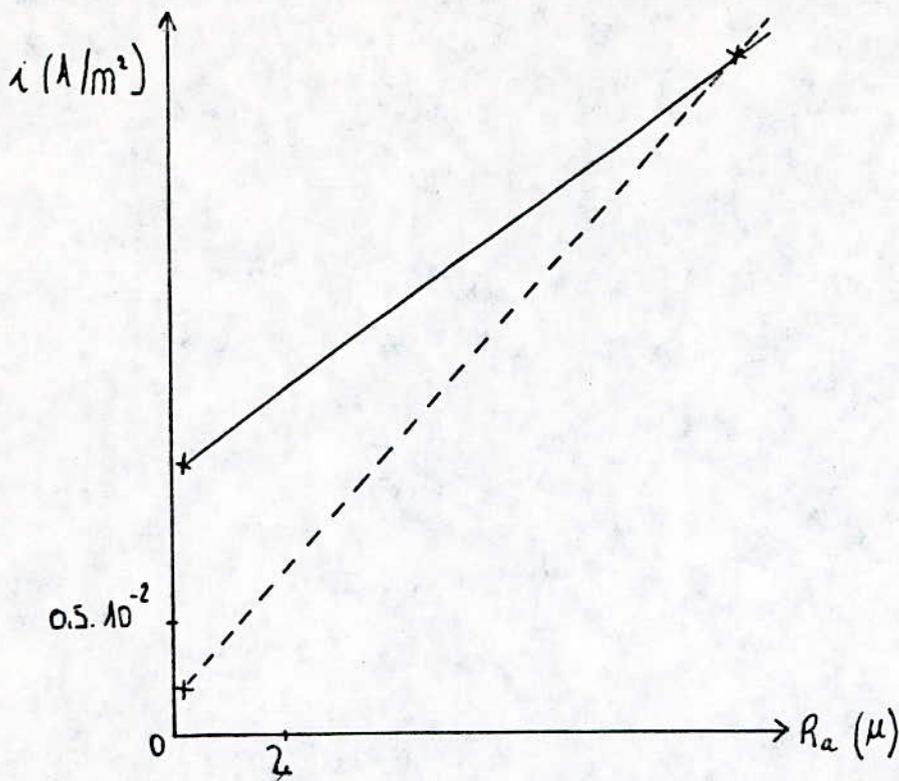
--- 7 jours
 — 1 jour

fig-12-b- Vitesse de Corrosion en fonction de l'état de surface dans l'eau de mer non agitée.

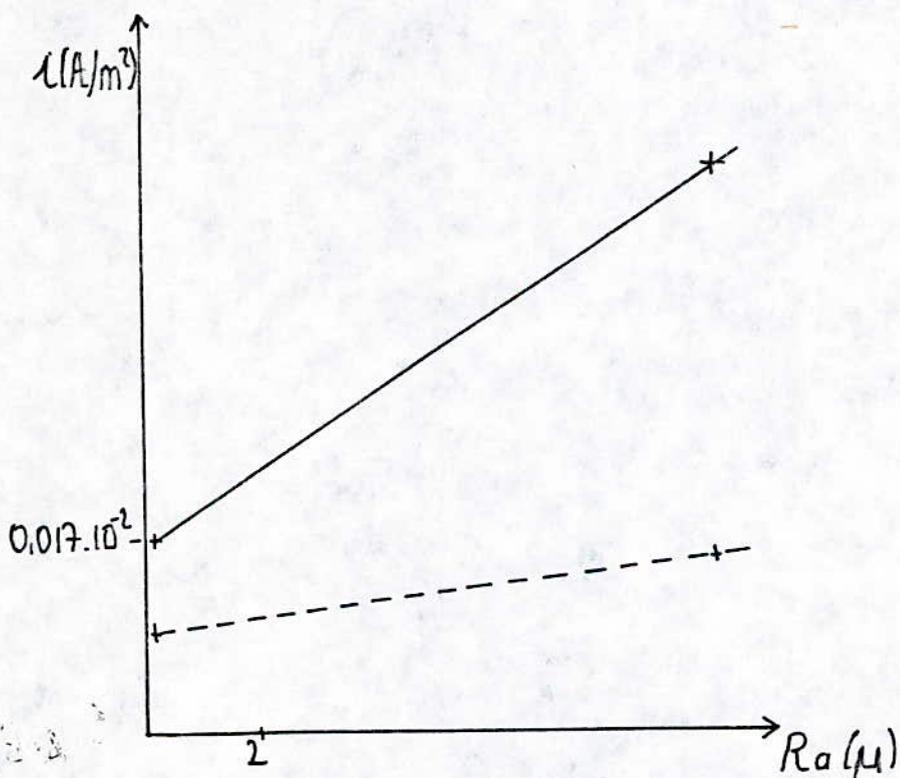


--- 7 jours
 ——— 1 jour

fig 11c : Vitesse de Corrosion en fonction de l'état de surface dans la solution de lavage non agitée.



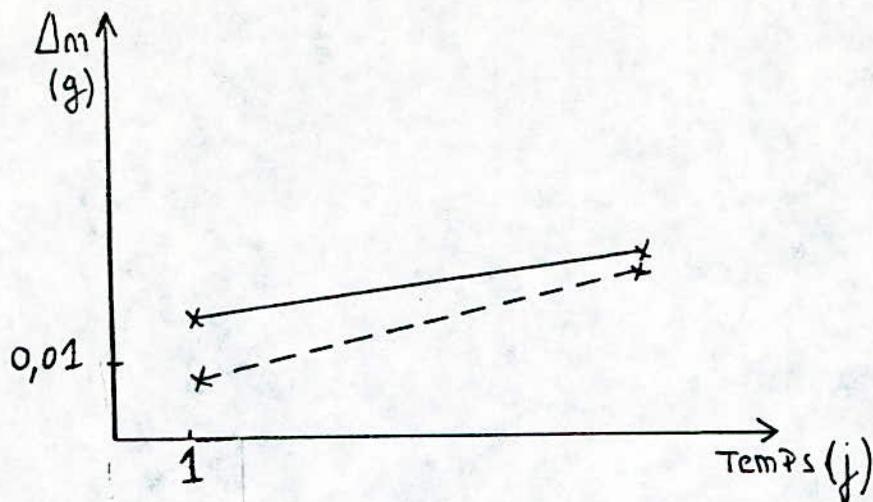
b. Z8C17 recuit



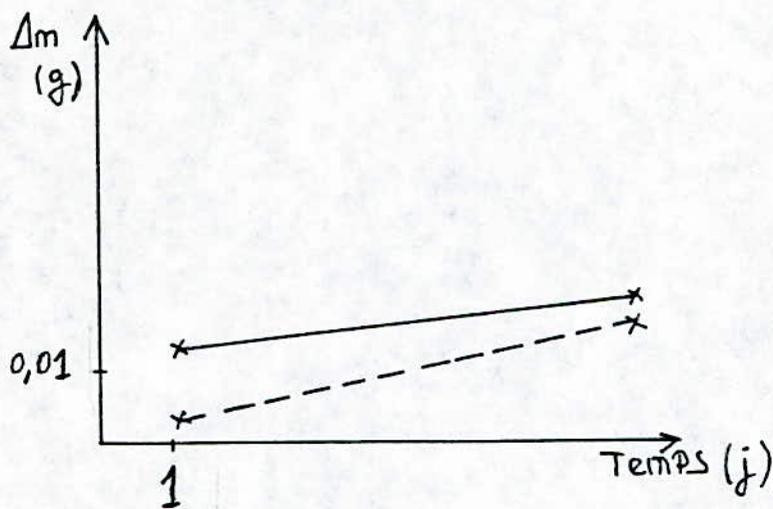
d. Cu79Zn20Ni non recuit

Fig 11d : Vitesse de Corrosion en fonction de l'état de surface dans la solution de lavage non agitée

--- R_{a1}
 — R_{a2}



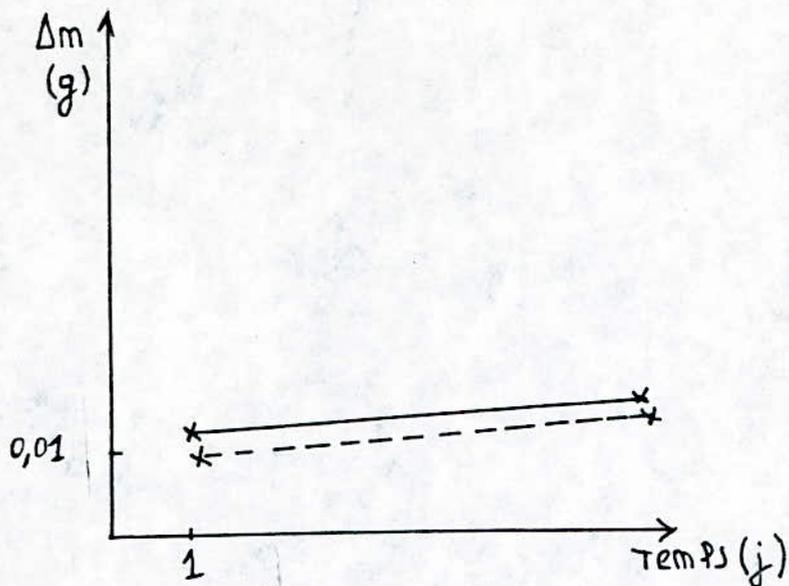
a. Al 95 Mg 5 recuit



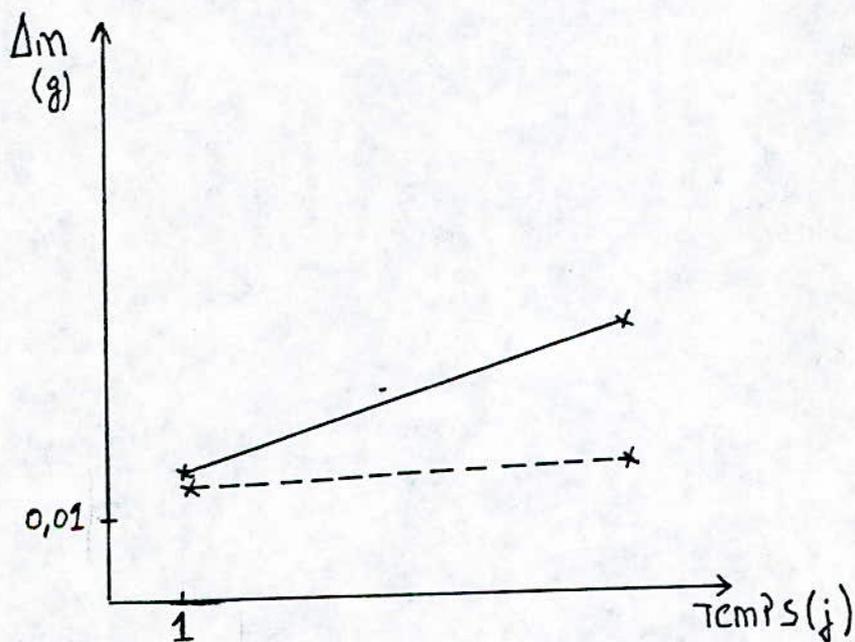
b. Zr 97 Ti 3 recuit

— R02
 - - - R01

fig: 12a Variation de masse en fonction du temps dans l'eau de mer non agitée

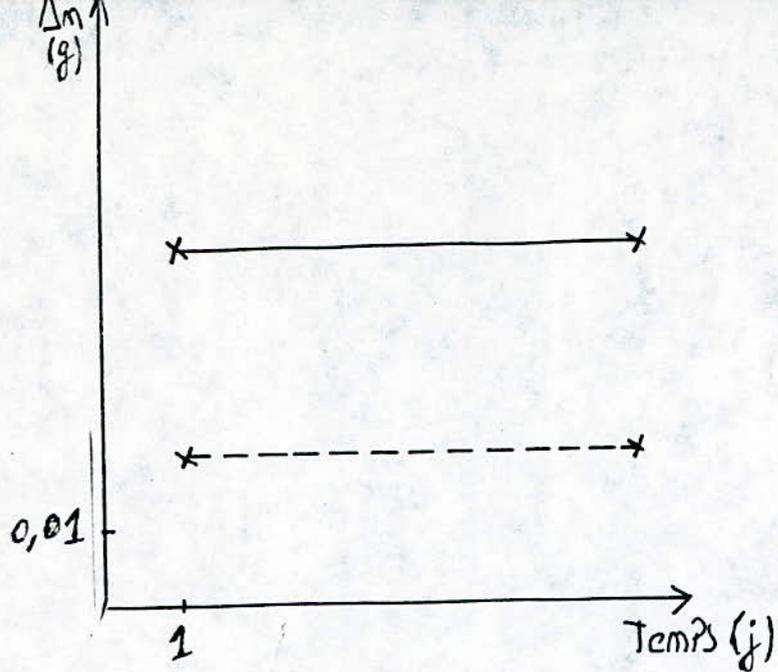


c. Cu 79 Zn 20 Ni 1 recuit

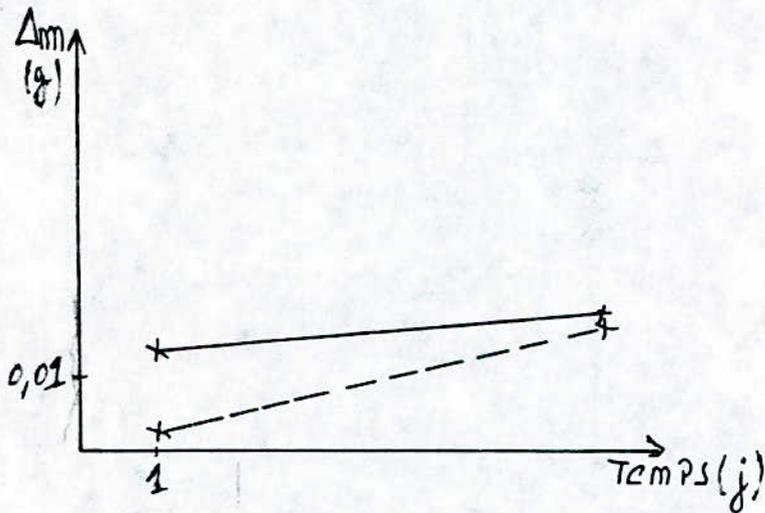


d. Cu 79 Zn 20 Ni 20 non-recuit

fig 12b : Variation de masse en fonction du temps dans l'eau de mer non agitée.



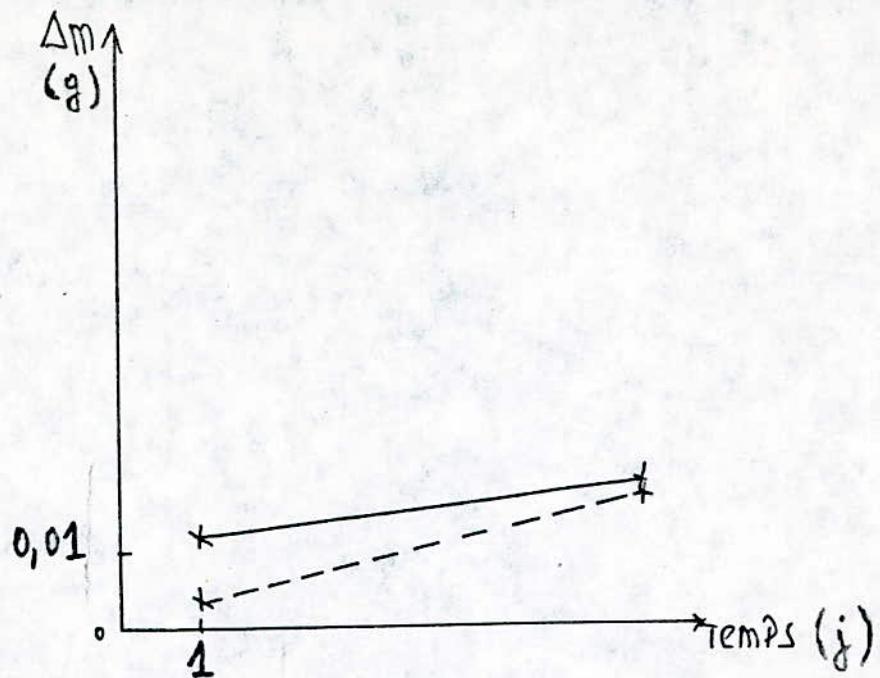
b. Z8 Cl7 recuit



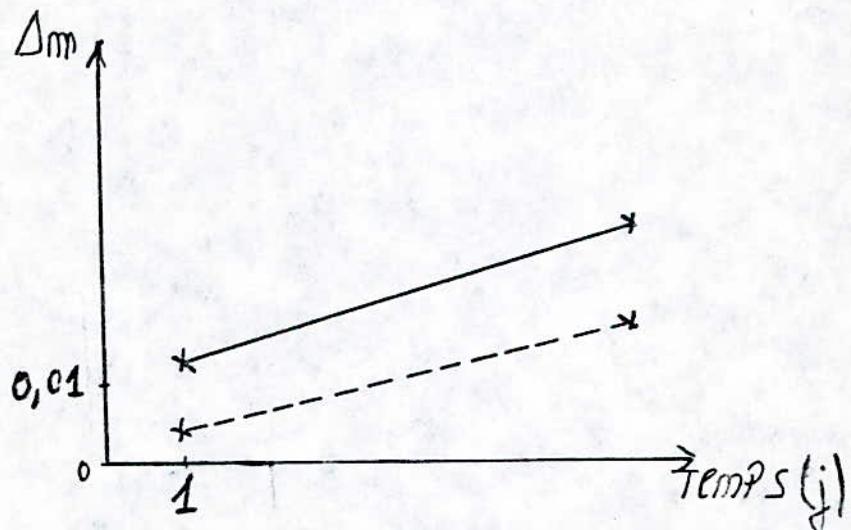
a. Al 95 Mg 5 recuit

Fig 12c: Variation de masse en fonction du temps dans la solution de lavage non agitée

--- R_{a1}
 — R_{a2}



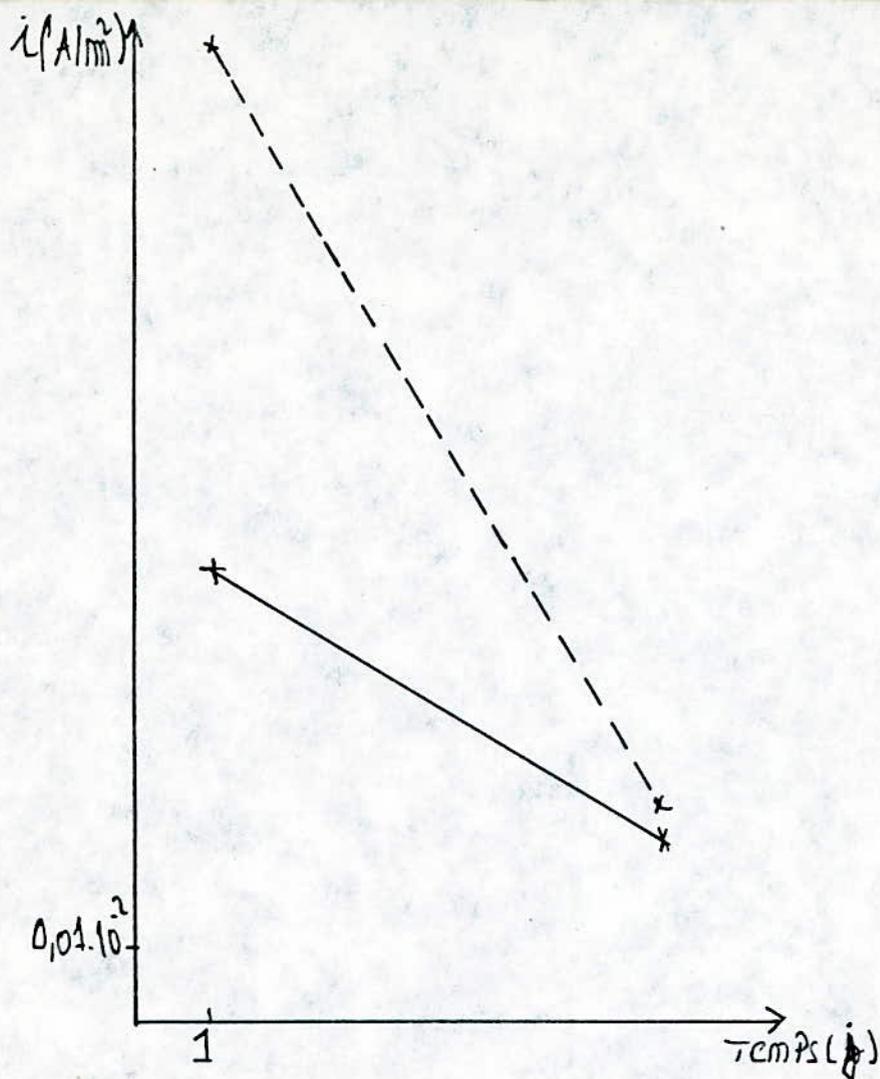
C. Cu79 Zn20Ni1 recuit



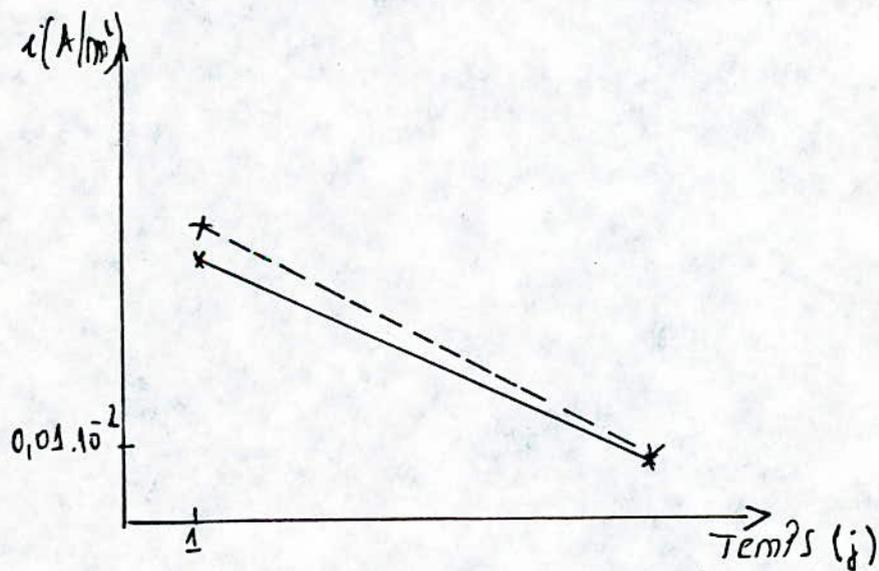
D. Cu79Zn20Ni1 non recuit

Fig 12d: Variation de masse en fonction du temps dans la solution de lavage non agitée

--- R_{a1}
 — R_{a2}



a. Al 95 Mg 5 recuit



b. Cu 79 Zn 20 Ni 1 recuit

— Ra1
 - - - Ra2

fig 13a: vitesse de corrosion dans l'eau de mer non agitée en fonction du temps

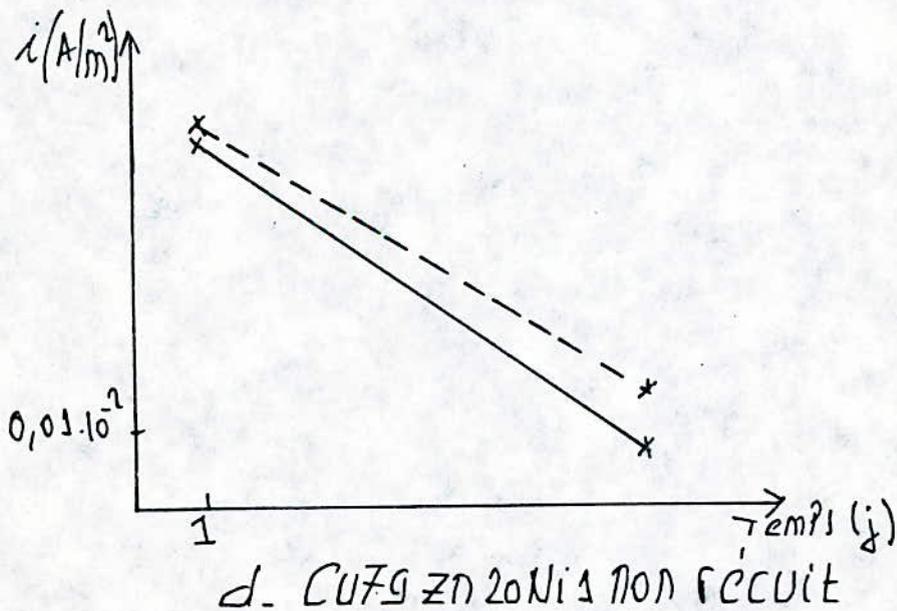
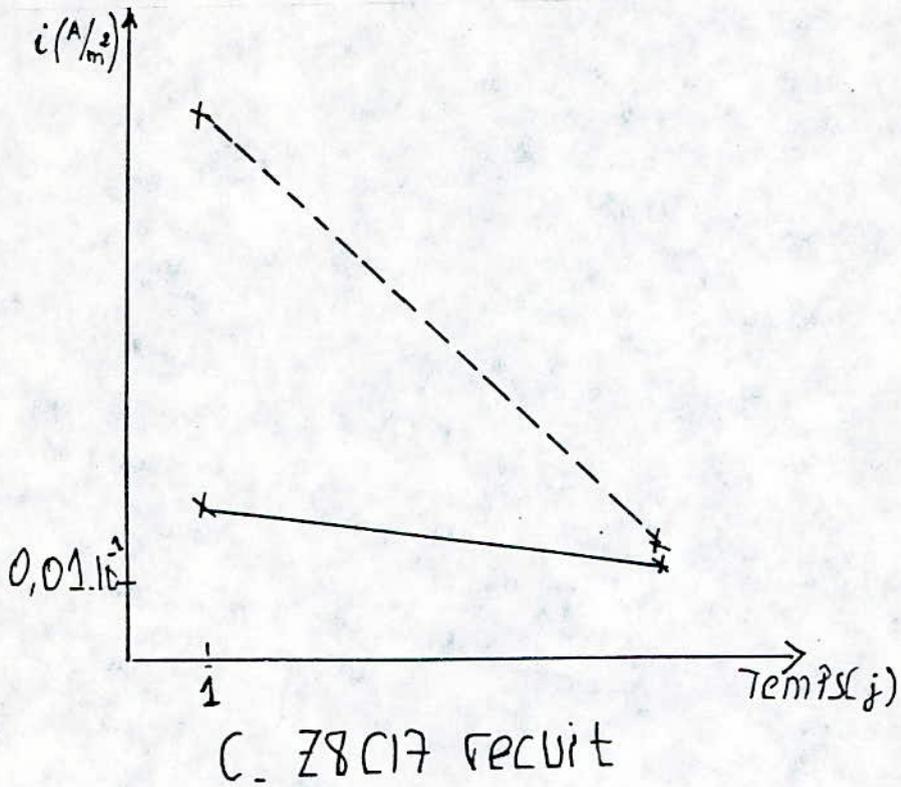


Fig 13 b: Vitesse de Corrosion dans l'eau de mer non agitée en fonction du temps.

— R_{a1}
 --- R_{a2}

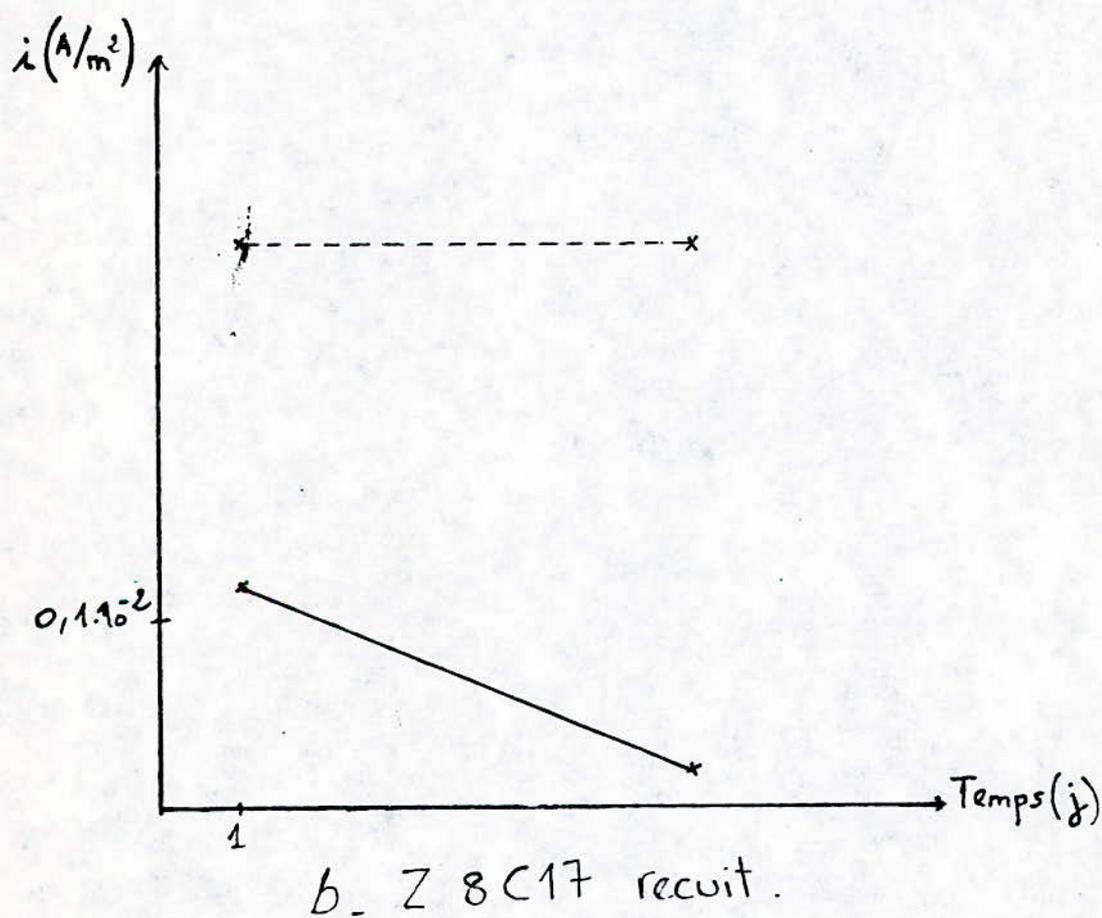
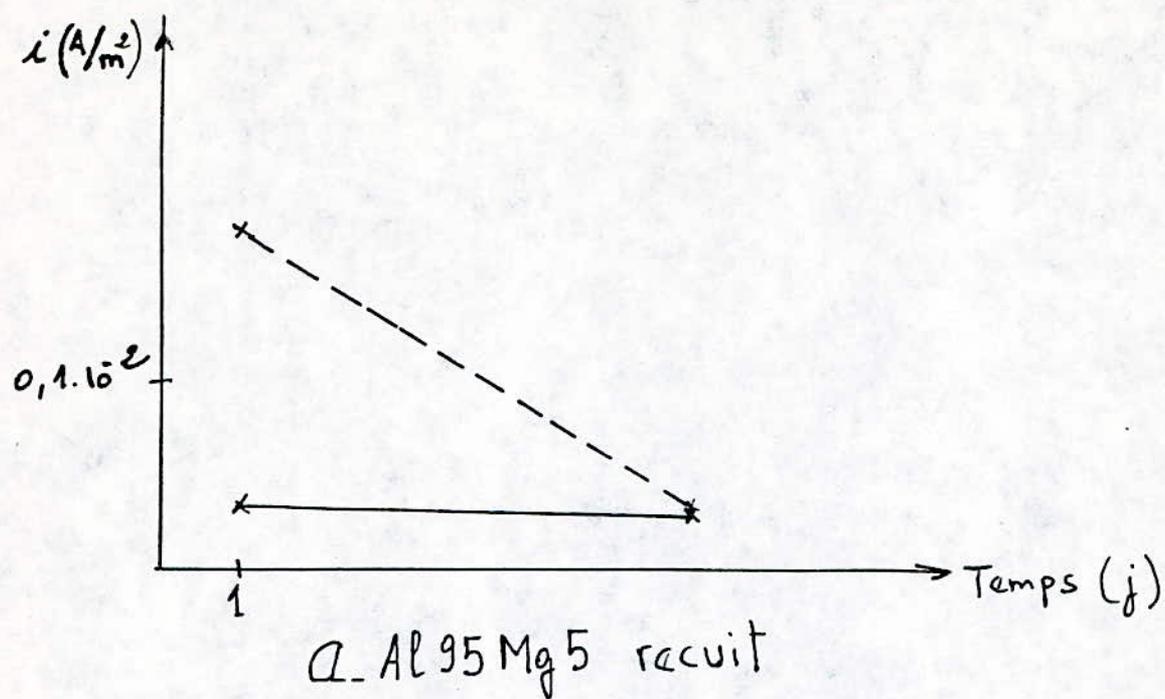


Fig 13c : Vitesse de corrosion dans la solution de Lavage non agitée en fonction du temps.

— R_{a1} .
 --- R_{a2} .

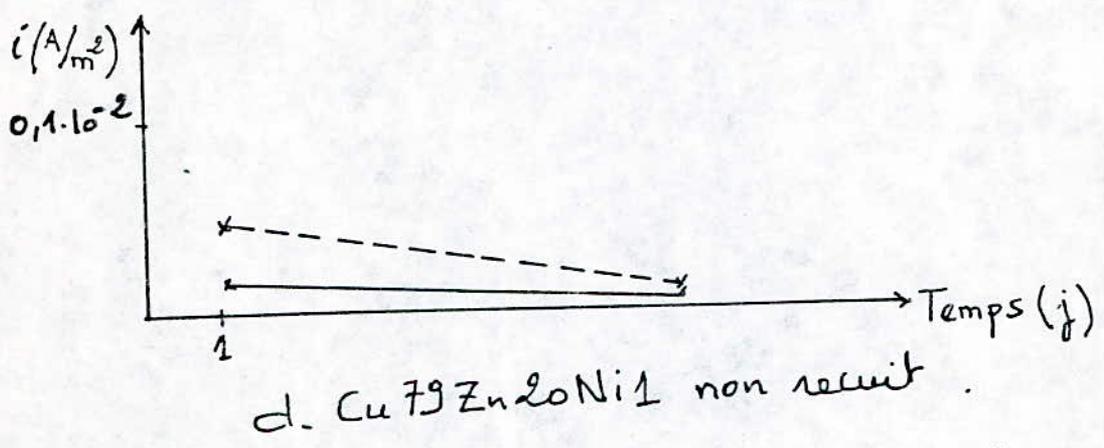
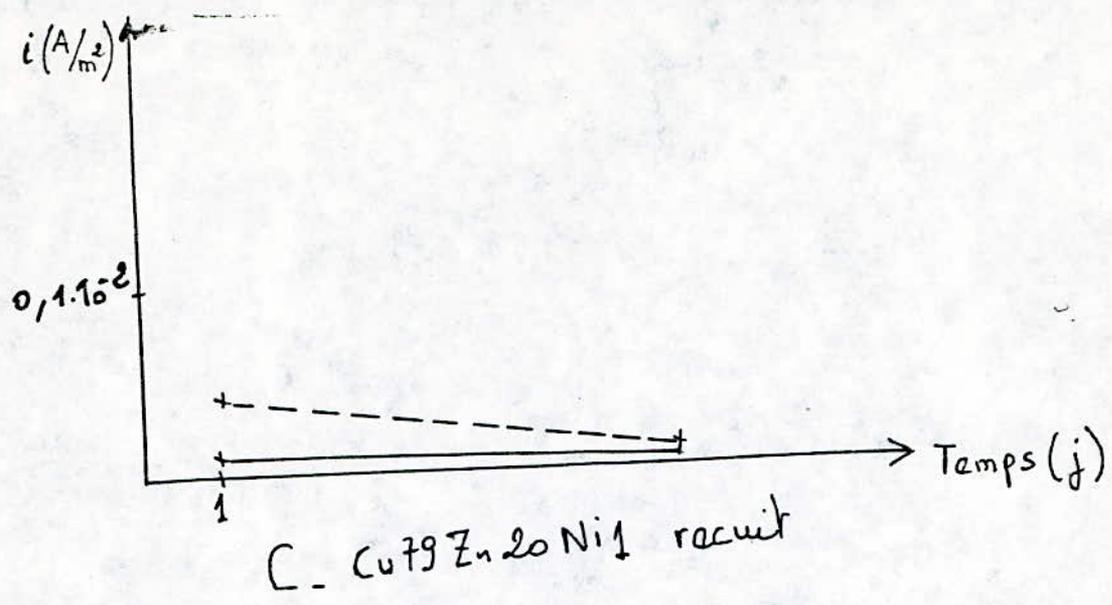


Fig 13d: Vitesse de corrosion dans la solution de lavage non agitée en fonction du temps.

— R_{a1} .
 --- R_{a2} .

Conclusion partielle:

* Les résultats obtenus nous ont permis de faire la comparaison suivante .

Matériaux	Résistance à la corrosion dans l'eau de mer	Résistance à la corrosion dans la solution de lavage
Al95Mg5 Recuit	3	2
Z8C17 Recuit	1	3
Cu79Zn20Ni1 Recuit	2	1

III-3-Interprétations :

III-3-1 Influence de l'état de surface sur la variation de masse et la vitesse de corrosion :

L'échantillon présentant un état de surface rugueux a plus rapidement tendance à se corroder , du fait des irrégularités superficielles qu'il présente .

La plus grande surface en contact de l'électrolyte augmente la variation de masse . Cet alliage est soumis à la corrosion par aération différentielle . En effet, les voies de diffusion y sont plus courtes dans certaines régions . La partie de la surface où l'oxygène accède plus rapidement se comportera comme cathode et la partie où l'oxygène accède lentement se comportera comme anode . Cette répartition des polarités résulte des variations que subit le potentiel d'électrode sous l'action de l'oxygène en contact avec le métal (fig : 14).

III-3-2-Influence du recuit sur la vitesse de corrosion et la variation de masse de l'alliage Cu79Zn20Ni1

Cet alliage cristallise avec le phénomène de ségrégation . En effet, lorsqu'un mélange de deux (ou plus) corps purs se solidifie, la température baisse pendant la solidification .

En fonction de la teneur en élément d'addition, les courbes de début (liquidus) et de fin (solidus) de solidification ont généralement l'allure de la figure 15 ..

Si l'on refroidit un mélange liquide contenant x % de métal d'addition , à la température t_1 un premier cristal apparaît , mais celui-ci est de composition x_1 plus pauvre que le métal d'origine x et par voie de conséquence , le liquide résiduel est plus chargé en élément d'addition . Au fil du temps de la solidification , la composition du solide décrit la courbe du solidus vers le bas et le liquide résiduel la courbe de liquidus . Au bout d'un certain temps, le solide qui cristallise autour du germe solide d'origine aura la concentration x_2 pendant que le liquide résiduel aura la composition x_3 enrichie en métal d'addition . L'opération peut se terminer au point eutectique E où solide et liquide ont la même composition x_4 jusqu'à la fin de la solidification .

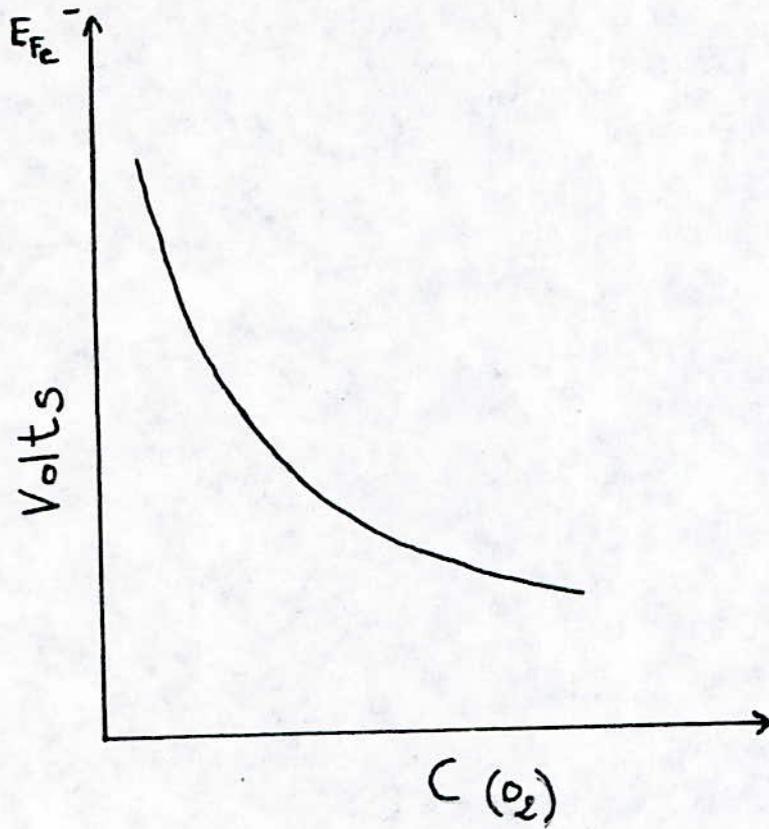


Fig :14 Relation entre le potentiel du Fer et la concentration de l'oxygène dans une solution neutre [1].

Il résulte de ce phénomène de ségrégation que le centre d'un grain est plus pur que sa périphérie et que la teneur en élément d'addition augmente depuis le centre .

Ce phénomène est gênant, puisqu'il est source d'anisotropie de composition chimique dans le métal .

Par recuit (à température de 600°C), les ségrégations tendent à se résorber par diffusion de certains éléments chimiques dans la masse de la structure, ceci amène à une disparition progressive de l'anisotropie initiale. **et réduit la tendance du métal à se corroder (Chap I.4) .**

III-3-3-Influence de l'agitation sur la variation de masse et la vitesse de corrosion:

L'agitation augmente la cinétique de transport des ions métalliques vers la solution , ce qui réduit la précipitation locale et allonge le temps de formation des produits de corrosion [14].

III-3-4-Influence du temps sur la vitesse de corrosion et la variation de masse:

La diminution de la vitesse de corrosion en fonction du temps est due à la formation et la croissance de dépôts de corrosion . En effet, ces produits allongent le parcours de diffusion de l'ion métallique vers l'interface dépôt-solution ou de l'anion de l'électrolyte vers l'interface dépôt-métal. Ces produits peuvent aussi réduire la section ouverte à la diffusion .

La diminution de la vitesse de corrosion est due aussi , au nivellement de la surface du matériau .

Les produits de corrosion formés ne freinent pas totalement la diffusion , la corrosion de nos alliages continue ce qui explique l'augmentation de la masse en fonction du temps .

Pour l'alliage Z8C17 présentant un état de surface rugueux , le produit Cr(OH)_2 , formé, protège l'alliage et constitue une barrière à la diffusion des ions .

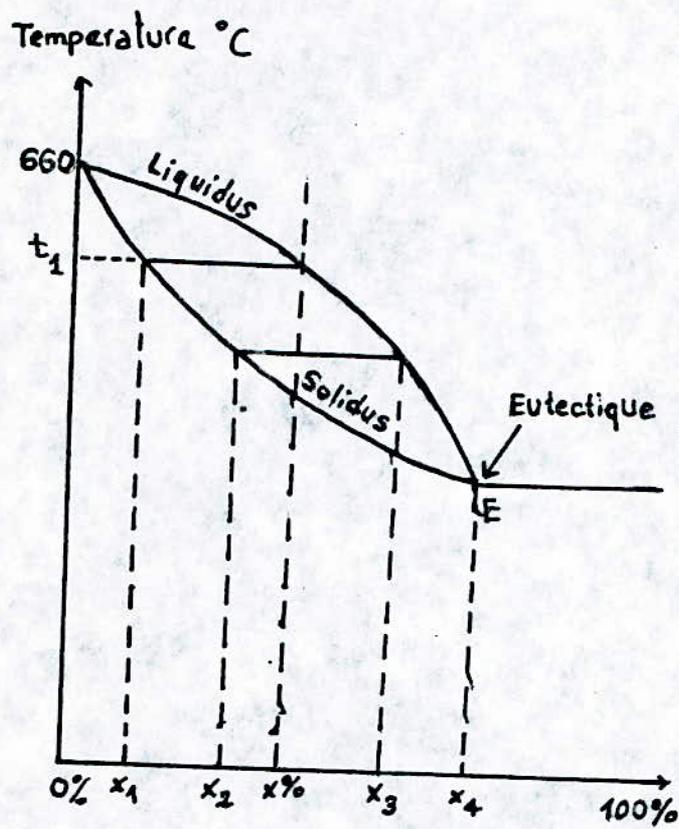


Fig 15: Diagramme d'équilibre .

III-3-5 Influence du milieu sur la vitesse de corrosion et la variation de masse:

Pendant l'immersion le métal interagit avec l'eau de mer et il y a formation d'un composé MCl . Ce produit est sous forme d'ions, les ions Cl^- jouent le rôle de catalyseurs, ce qui explique la plus grande vitesse de corrosion et la variation importante de masse des alliages Al95Mg5 et Cu79Zn20Ni1 immergés dans l'eau de mer.

Pour l'acier Z8C17, le produit $Cr(OH)_2$ se forme plus rapidement que $CrPO_3$, mais ce dernier ne protège pas le métal autant que $Cr(OH)_3$.

L'alliage Cu79Zn20Ni1 est relativement protégé par le produit ZnP_2O_7 dans la solution de lavage.

L'inhibiteur utilisé dans la solution ne réagit pas avec les ions Al^{3+} pour former un produit protecteur, du fait de la réaction rapide de Al^{3+} avec les ions OH^- .

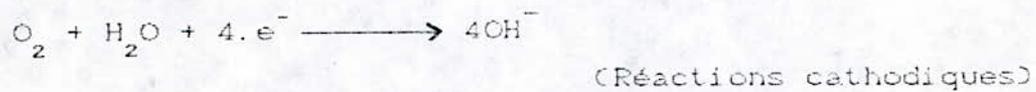
III-3-6-Mécanisme de formation de dépôt de corrosion:

La variation de masse et le changement de l'aspect extérieur des échantillons sont dus à la formation et la croissance des dépôts de corrosion .

La précipitation locale du produit de corrosion s'explique par une insuffisance relative des cinétiques de transport [4]..

*Les réactions qui se produisent au niveau de chaque matériau sont :

-Pour l'alliage Al95Mg5 immergé dans l'eau de mer :



L'aluminium est plus noble que Mg dans l'eau de mer [13].

La réaction produite est:

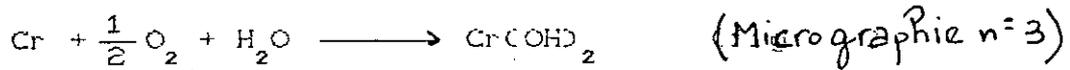


-Pour l'acier inoxydable ferritique Z6C17 dans l'eau de mer:

Les réactions cathodiques sont les mêmes que dans le cas précédent et les réactions anodiques sont :



La réaction produite est:

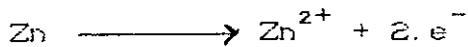
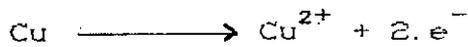
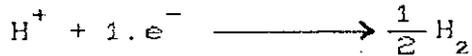


Le fer étant plus noble que le chrome [13]!

- Pour l'alliage Cu79Zn20Ni1 dans l'eau de mer :



(Réactions cathodiques)

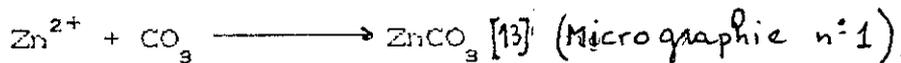


(Réactions anodiques)



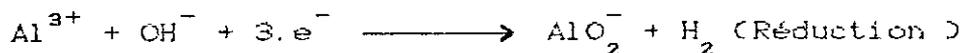
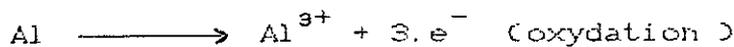
Zn est moins noble que le Cu et le Ni dans l'eau de mer [13]! c'est pourquoi, le Zinc se corrode.

La réaction globale est:

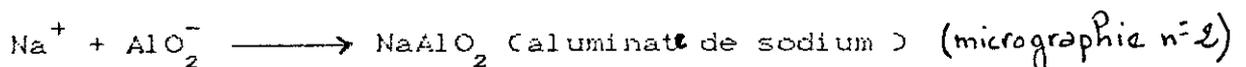


- Pour Al95Mg5 dans la solution de lavage :

La vitesse de corrosion de l'Al dans les solutions alcalines augmente avec le pH, du fait que Al^{3+} est immédiatement complexé par OH^- pour former AlO_2^- [13].

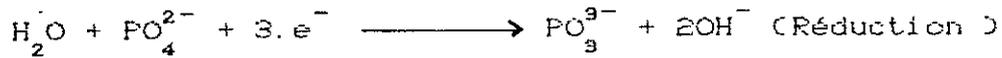
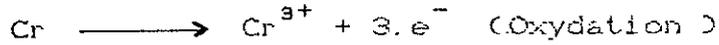


La réaction produite est:

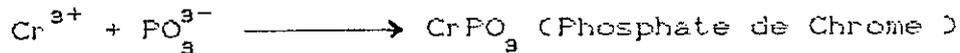


Cette réaction s'effectue rapidement à température ambiante .
 La vitesse de corrosion diminue car le pH de la solution diminue avec le temps .

-Pour l'acier inoxydable ferritique Z8C17 dans la solution de lavage :

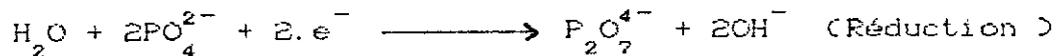


La réaction globale est:

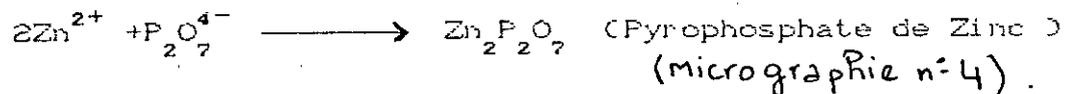


Le potentiel de dissolution du fer est supérieur à celui du chrome [13]

- Pour Cu79Zn20Ni1 dans la solution de lavage :

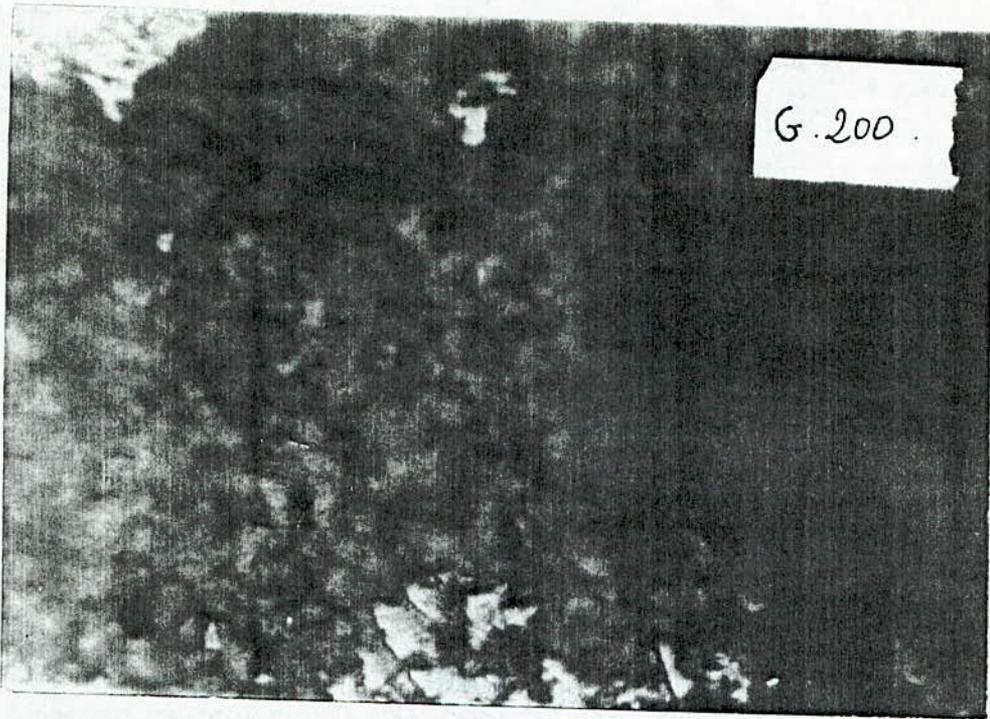


La réaction produite est:

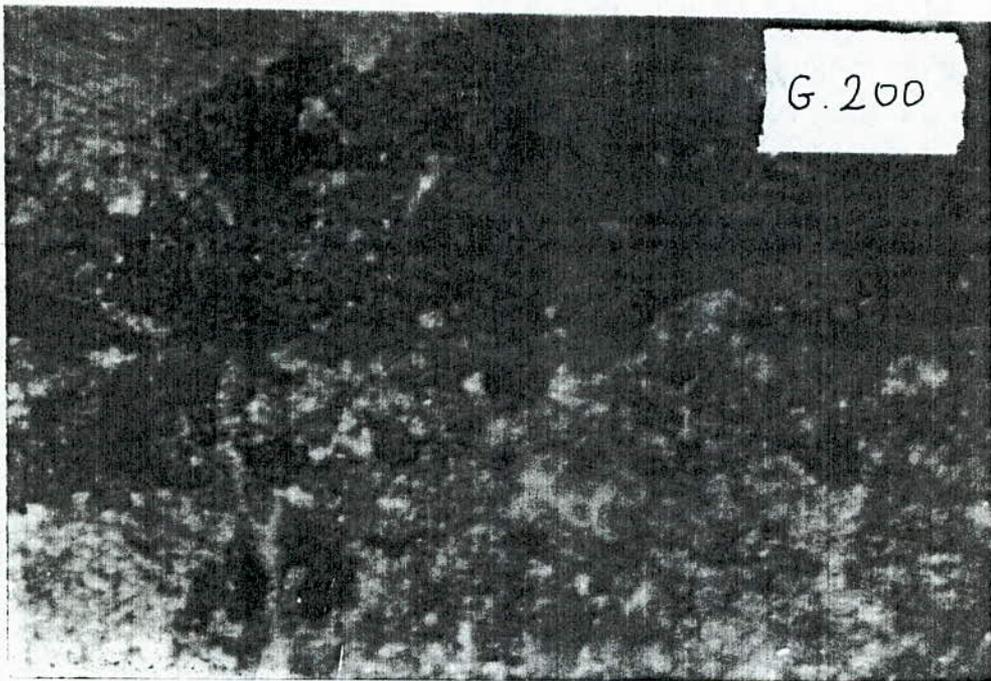


Le potentiel de dissolution du zinc est inférieur à celui du cuivre et du nickel [13]

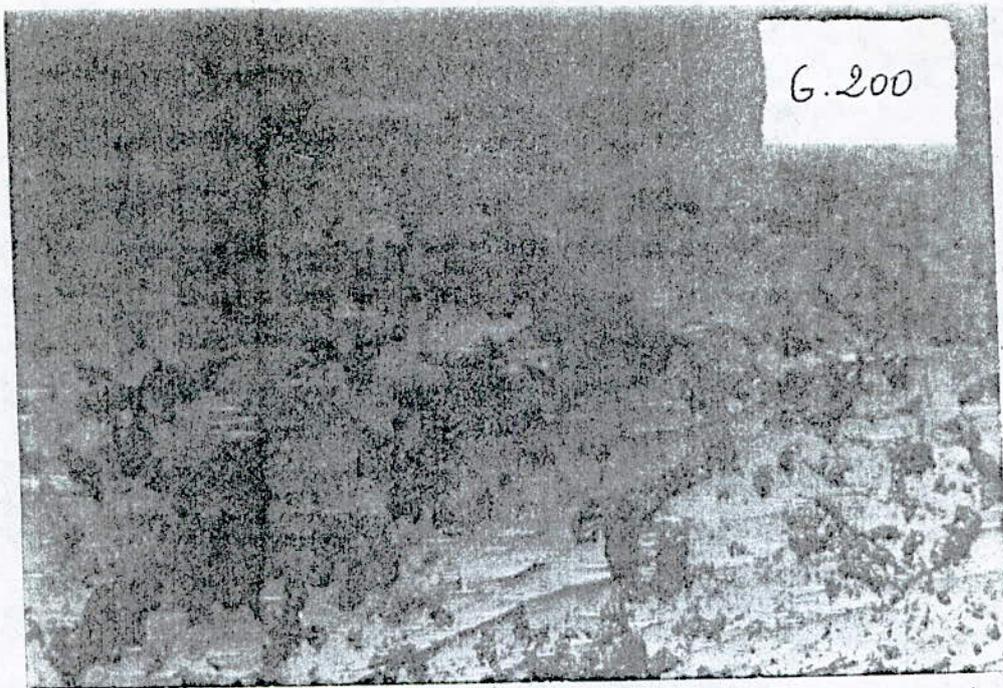
Les photos ont été prises en microscope optique avec un grossissement 200. Elles nous ont permis de mettre en évidence les dépôts sur la matrice.



Micrographie n=3.

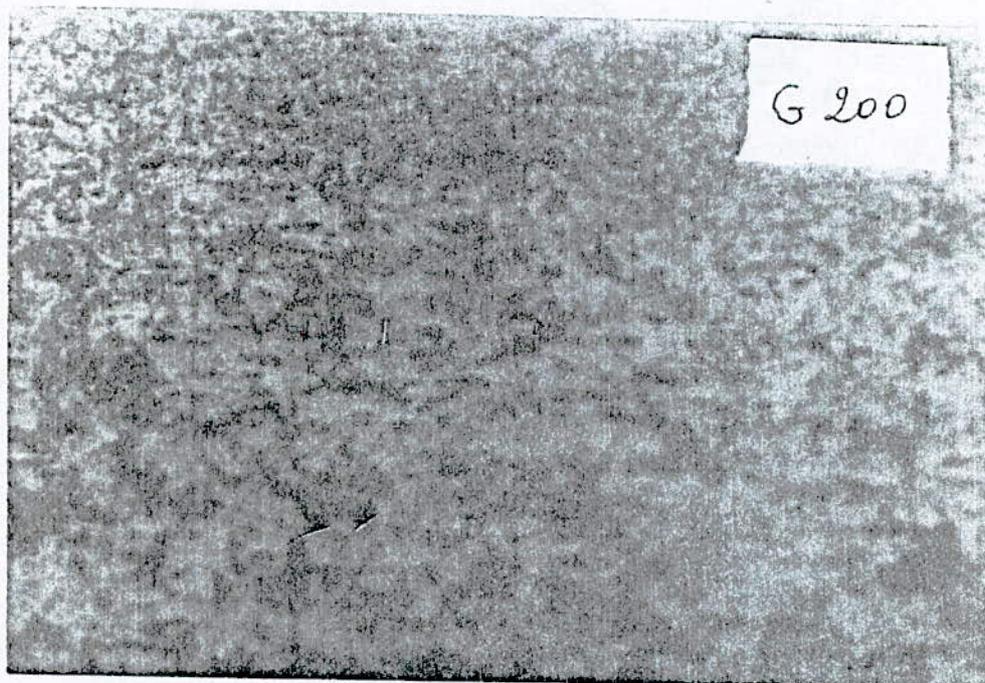


Micrographie n=4.



Micrographie n°1.

Les plages noires sur la matrice de l'alliage $\text{Cu}_{79}\text{Zn}_{20}\text{Ni}_1$ représentent le produit ZnCO_3 .



Micrographie n°2.

Les plages noires sur la matrice de l'alliage Cu_7

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été proposée par l'Hotel de la Monnaie . Elle visait comme objectifs :

-L'étude de l'influence du temps ,du recuit, de l'agitation ,de l'état de surface ;et du milieu sur la dégradation des alliages monétaires .

-la comparaison des flans.

les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

-L'inhibiteur utilisé dans la solution de lavage (phosphate polymère) ne protège pas l'alliage contre la corrosion .

-l'alliage Z8C17 est le matériau qui résiste le plus à la corrosion .

-L'alliage Cu79Zn20Ni1 est plus résistant à la corrosion que le même alliage non recuit .

-Le metal rugueux a plus tendance a se corroder .

Nous proposons, dans ce cas, de faire subir à l'acier Z8C17 un traitement de normalisation à 900°C pour dissoudre les carbures de chrome et d'utiliser l'alliage Cu79Zn20Ni1 à l'état recuit.

Nou proposons ,par ailleurs, qu'une étude soit faite pour la substitution de la solution de lavage utilisée par une autre solution qui remplit les critères de détergence et de protection contre la corrosion .

BIBLIOGRAPHIE

1. AKIMOV
"Théorie et méthode d'essai de la corrosion :
des métaux"
Edition DUNOD.1971
2. J. BENARD
"Metallurgie générale"
Edition MASSON.1984
3. C. CHAUSSIN
"Alliages métalliques "
Edition DUNOD.1976
4. J. L. CROLET
"Mécanismes de la corrosion uniforme sous
dépot de corrosion"
Métaux -Corrosion-Industrie (N°757).1988
5. N. HABASH.
"Mémoire de fin d'études d'ingénieur E.N.P" 1990
Etude de la dégradabilité de quelques
alliages monétaires
6. JALLEKAT et K. QUANG
"Connaissances actuelles des mécanismes de
corrosion par piqûres"
Métaux-corrosion-Industrie (N°721).1985
7. I. LAKHTINE
"Métallographie et traitements thermiques
des métaux"
Edition MIR.1978

8. LACOURCELLE
"Protection contre la corrosion"
Edition Presse universitaire de France. 1976
9. S. LOKMANE
"Memoire de fin d'etudes d'ingenieur E.N.P." 1991.
Caractérisation métallographique des alliages
monétaires
10. P. PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale " ,Tome V
Editions MASSON et CIE. 1962
11. P. PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale " ,Tome XIV
Editions MASSON et CIE. 1967
12. P. PASCAL
"Nouveau traité de chimie minérale " ,Tome XVIII
Editions MASSON et CIE. 1959
13. UHLIG
"Corrosion et protection"
Edition DUNOD. 1970
14. Rapport de recherche
15. TECHNIP
"Corrosion et inhibition des puits et collectes"
Technip. 1981
16. TECHNIQUES DE L'INGENIEUR
"Milieux corrosifs", "Aciers inoxydables",
"Cuivre et alliages du cuivre-M1295"
Techniques de l'ingenieur, 1986
17. WINNACKER
"Chimie organique"
Edition EYROLLES. 1968