



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Faculté des sciences de l'ingénieur



Département D'aéronautique



Mémoire De Fin d'Etude

En Vue De l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Aéronautique

Option : STRUCTURE

Thème :

**ÉTUDE DE LA TENUE EN
CORROSION DU
NANOCOMPOSITE FeCo**

Fait par :

*HALIL ALI
MIDOUN MOHAMED HAMZA*

Promoteur :

Mr. BERGHEUL Saïd

Promotion 2005-2006

Remerciements

*Ce travail a été effectué au laboratoire de sciences métallurgiques (Institut d'aéronautique de Blida) et au laboratoire des sciences et Génie des matériaux de la faculté des Génie mécanique et Génie de procédé à l'université des sciences et technologie de Babezzouar (USTHB), sous la direction de monsieur **Bergeul said** Chargé de cours au Département d'aéronautique de Blida, nous tenons à le remercier tout particulièrement pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à l'égard de notre travail, et les précieux conseils et encouragements qu'il nous a prodigués.*

*Nous adressons nos remerciements à monsieur **A.DJILLI** Chargé de cours au département d'aéronautique de Blida qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous voudrions exprimer nos reconnaissances à madame **H.Hmitouche** chargée de cours au sein du département de chimie à l'USB et **M^{lle} H.Boudjellal** chargée de TD et de TP au département d'aéronautique à l'USB, qui ont bien voulu examiner ce travail.*

*Nos remerciements le plus sincères vont au Docteur **Khlifa** directeur du département de chimie industriel de Blida, pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, pour sa disponibilité et ses nombreux conseils. Il nous a fait bénéficier de son expérience en corrosion. On le remercie également d'être intéressé à notre travail et d'avoir accepté de l'évaluer.*

*Nous remercions vivement monsieur **A.TAFAT** chef de département de construction à l'USTHB, pour son aide dans l'élaboration et pour sa patience et leur effort considérable que nous avons apprécié beaucoup.*

*Nous tenons aussi à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de soudage et contrôle (IAB de Blida) en particulière Monsieur **M.Saidoune** Technicien attaché de recherche qui nous a aidé à faire l'étape d'enrobage et de soudage de la caractérisation de notre travail.*

*Nos remerciements vont enfin à tous nos amis qu'ils nous ont soutenu pendant le travail de ce mémoire : **Lekhal hamza, Mouaici nour el islem, Roulem wahid, Hamidi mourad, Badaoui omar, sayah rafik, kecassa omar (CRB), Bouteraa double-az, Idir samir, Youssef, Fetar abdallah, Djafer abdou, Imad, jallal, samir chebini, salem, hamada, hichem boubir, nabih, tahar benstiti, et tous le reste de l'équipe.***

Liste des tableaux et figures

Chapitre I- NANOMATERIAUX

Figure I-1 : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure selon Siegel	6
Figure I-2 : Schéma d'un équipement pour la production de nanoparticules par condensation d'une phase gazeuse	15

Chapitre II- MECANOSYNTHESE

Figure II-1 : Broyeur type attriteur	20
Figure II-2 : Broyeur vibratoire type SPEX 8000.....	20
Figure II-3 : Broyeur horizontal.....	21
Figure II-4 : Broyeur planétaire (P5 et P7).....	22
Figure II-5 : Mécanisme de la mécanosynthèse.....	24
Tableaux II-1 : Caractéristiques structurales du fer et du cobalt.....	26
Tableaux II-2 : Propriétés du fer et du cobalt.....	27

Chapitre III- CORROSION

Figure III-1:corrosion uniforme.....	30
Figure III-2: Corrosion par piqûres	31
Figure III-3 : corrosion intergranulaire sur une corde de longeron d'aile d'avion.....	31
Figure III-4 : Corrosion galvanique.....	32
Figure III-5 : Représentation schématique des différentes formes de corrosion.....	33
Figure III-6: Diagramme $I = f(E)$ pour le Fer pique.....	38
Figure III-7: Droite de TAFEL pour la détermination du potentiel et du courant de corrosion.....	40
Figure III-8 : tracé de la courbe de R_p	41
Figure III-9 : Principales formes des courbes potentiel – temps.....	44
Figure III-10: Dispositif pour tracer les courbes de polarisation expérimentale (Potentiostat)	49
Figure III-11 : point de corrosion de train d'atterrissage et de roue	57
Figure III-12 :	
a)Echange de la corrosion dans le secteur frontal du moteur.....	58
b) Points de corrosion dans le secteur frontal Du Gicleur.....	58
Figure III-13 : Corrosion derrière un composant structural sur un longeron d'aile.....	58
Tableaux III-1:Facteurs de corrosion	29
Tableaux III-2: Classification de tenue en corrosion selon sa vitesse.....	35

Tableau III-3 : Exemple corrosion des métaux	56
--	----

Chapitre IV Techniques expérimentales

Figure IV-1 : Les jarres et les billes.....	59
Figure IV-2 :	
a) Broyeur planétaire RETSCH PM400.....	60
b) Présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres	60
Figure IV-3 :	
a) Presse hydraulique.....	61
b) La pompe (création de vide au cours de compactage).....	61
Figure IV-4 : Boite à gants.....	62
Figure IV-5 : Le dispositif potentiostat.....	64
Figure IV-6 : Mesure du potentiel d'électrode.....	66
Figure IV-7 : Dispositif à trois électrodes.....	66
Figure IV-8 : potentiostat.....	67
Figure IV-9 : évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.....	68
Figure IV-10: courbe de polarisation (intensité-potentiel).....	69
Figure IV-11: droite de TAFEL.....	70
Tableau IV-1 : Les résines usuelles.....	73

Chapitre V Résultats et discussions

Figure V-1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes pour le tracé de courbes intensité-potentiel.....	74
Figure V-2 : Evolution du potentiel en fonction du temps de broyage du Fe ₆₀ Co ₄₀	77
Figure V-3 : Evolution de la résistance de polarisation à 0 heures de broyage	79
Figure V-4 : Evolution de la résistance de polarisation à 4 heures de broyage	80
Figure V-5 : Evolution de la résistance de polarisation à 8 heures de broyage	80
Figure V-6 : Evolution de la résistance de polarisation à 36 heures de broyage	81
Figure V-7 : Evolution de la résistance de polarisation à 54 heures de broyage	81
Figure V-8 : Évolution des courbes de polarisation selon le temps de broyage	82
Figure V-9 : Courbe globale de TAFEL pour les échantillons selon le temps de broyage.....	83
Figure V-10 : Evolution du potentiel en fonction du % du Co pour 36 heures de broyage.....	86
Figure V-11 : courbe globale de TAFEL pour les échantillons selon le % du Co pour 36 heures de broyage.....	87

Figure V-12 : Courbe de polarisation intensité-potentiel.....	89
Figure V-13 : Courbe de polarisation intensité-potentiel.....	90
Figure V-14 : Courbe de polarisation intensité-potentiel.....	90
Tableaux V-1 : potentiel de libre de chacune des échantillons.....	78
Tableaux V-2 : résistance de polarisation de chacune des échantillons	82
Tableaux V-3 : Paramètres électrochimiques Pour chacune des échantillons.....	85
Tableaux V-4 : potentiel de corrosion de chacune des échantillons.....	87
Tableaux V-5 : Paramètres électrochimiques Pour chacune des échantillons du % de Co	88

Liste des symboles utilisés :

R_e : Limite élastique

R_{e0} : Limite élastique de monocristal,

K : Coefficient

d : Diamètre de grain

σ_r : La contrainte de rupture

E : Module de Young

K_{Ic} : Facteur d'intensité de contrainte critique de matériau (ténacité)

C : Taille de défaut critique

χ : Susceptibilité magnétique

H : Champ magnétique

B : Inductance magnétique

K : Une constante d'anisotropie cristalline

H_C : Champ coercitif

M_S : Aimantation à saturation

R_C : Taille critique

V : Le volume de la particule

D_A : Diamètre de cylindre d'attriteur

H_A : Hauteur de cylindre d'attriteur

V_{corr} : Vitesse de corrosion

I : Intensité de courant

I_0 : Intensité de courant d'échange

I_{corr} : Courant de corrosion

i : Densité de courant

i_0 : Densité de courant d'échange

i_{corr} : Densité de courant de corrosion

n : Nombre d'électrons échangé

F : Constante de Faraday

A : Surface

m : Masse du métal corrodé pendant le temps t

M : Masse molaire du métal

S : Surface de l'échantillon

e : Epaisseur de l'échantillon

ρ : Masse volumique du métal

T : Température

R : constante de gaz

η : Surtension

π : Polarisation

α (β) : coefficient de transfert anodique (cathodique)

β_a (β_c) :

E : Potentiel d'une électrode par rapport à ESC

E_M : Potentiel d'abondant ou libre

E_{corr} : Potentiel de corrosion

E_{th} : Potentiel d'équilibre

R_p : Résistance de polarisation

D_b : Diamètre de la bille

SOMMAIRE

Liste des figures et tableaux

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

Chapitre I : NANOMATERIAUX

I-NANOMATERIAUX

I.1- Introduction	3
I.2 -Définition	4
I.3 -Diverses classes des nanomatériaux.....	5
I.4 -Utilisation et domaines d'application.....	6
I.5- Propriétés	8
I.5.1 - Propriétés mécanique.....	8
I.5.1.1-Limite élastique.....	8
I.5.1.2-Rupture	9
I.5.1.3-Dureté	9
I.5.1.4-Superplasticité.....	9
I.5.2-Propriétés optique.....	10
I. 5.2.1-Transparence.....	10
I.5.2.2-Transparence dans le visible et filtration des UV	10
I.5.3-Les propriétés de surface.....	10
I.5.4 Propriétés magnétiques.....	10
I.5.4.1-Magnétisme macroscopique	11
I.5.4.1.1-Diamagnétisme	11
I.5.4.1.2-Paramagnétisme	12
I.5.4.1.3-Ferromagnétisme	12
I.5.4.2-Propriétés magnétiques des nanoparticules	12
I.5.4.2.1-Introduction	12
I.5.4.2.2-Taille critique.....	13
I.5.4.2.3-Le superparamagnétisme	13
I.5.5-Propriétés électriques	14
I.6 -Elaboration des nanomatériaux	14
I.6.1- La voie physique	14
I.6.2 -La voie chimique.....	15
I.6.2.1-Les réactions en phase vapeur	15
I.6.2.2-Les réactions en milieu liquide.....	16

1.6.2.3-Les techniques sol-gel.....	16
I.6.3- Les méthodes mécaniques.....	16
1.6.3.1-Consolidation et densification	16
I.6.3.2-Forte déformation.....	17
I.6.3.3-La mécanosynthèse	17

Chapitre II : MECANOSYNTHESE

II- ELABORATION PAR MECANOSYNTHESE

II.1 -Introduction	18
II.2 -Historique de la mécanosynthèse.....	18
II.3- Principe de la mécanosynthèse.....	19
II.4 -Les différents types de broyeurs	19
II.4.1- Broyeur de type attriteur	19
II.4.2 -Broyeurs vibratoires.....	20
II.4.3 -Broyeur Horizontal.....	21
II.4.4- Broyeur planétaire	21
II.5 - Principe de broyage.....	22
II.6 -Paramètre de broyage.....	24
II.7- Changement de la structure	25
II.7.1- Les mélanges ductiles-ductiles	25
II.7.2- Les mélanges ductiles-fragiles.....	25
II.7.3- Les mélanges fragiles-fragiles.....	25
II.8-Les systèmes étudiés.....	25
II.8.1-Les éléments purs: le fer et le cobalt.....	25
II.8.2-Le Fer en petite taille.....	27
II.8.3-Le Cobalt en petite taille	27

Chapitre III : CORROSION

III- Corrosion

III.1 -Introduction.....	28
III.2- Définition de la corrosion	28
III.3-Nature des phénomènes de corrosion.....	28
III.4- Les cause de la corrosion	29
III.4.1- Hétérogénéité du métal	29
III.4.2- Hétérogénéité du milieu corrodant	29

III.5- Les facteurs influençant la corrosion.....	29
III.6- Classification des phénomènes de corrosion.....	30
III.6.1- selon la nature du phénomène.....	30
III.6.1.1- Corrosion uniforme.....	30
III.6.1.2- Corrosion localisée.....	30
III.6.1.2.1- Corrosion par piqûres.....	31
III.6.1.2.2- Corrosion intragranulaire.....	31
III.6.1.2.3- corrosion intergranulaire.....	31
III.6.1.2.4- Corrosion sélective.....	32
III.6.1.2.5- Corrosion galvanique.....	32
III.6.1.2.6- Corrosion caverneuse.....	32
III.6.1.2.7- Corrosion biologique.....	32
III.6.1.2.8- Corrosion par usure, et par contrainte mécanique.....	32
III.6.2- selon le mécanisme.....	34
III.6.2.1- La corrosion chimique des métaux.....	34
III.6.2.2- La corrosion biochimique ou bio corrosion.....	34
III.6.2.3- La corrosion électrochimique.....	34
III.7- vitesse de corrosion.....	34
III.8- Les méthodes d'évaluation des paramètres de corrosion.....	36
III.8.1- La méthode pondérale.....	36
III.8.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	36
III.8.3- les méthodes électrochimiques.....	37
III.8.3.1- droite de TAFEL.....	39
III.8.3.2- La résistance de polarisation.....	40
III.9- Méthodes de mesure des potentiels de corrosion.....	42
III.9.1- Essai à potentiel constant.....	42
III.9.2- Essai à différentes valeurs de potentiel.....	43
III.10- Variation du potentiel en fonction du temps.....	43
III.11- La protection contre la corrosion.....	44
III.11.1- Etude du problème et importance économique.....	44
III.11.2- Moyen de lutte contre la corrosion.....	45
III.11.3- Les inhibiteurs de corrosion.....	46
III.11.3.1- Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	46
III.11.3.2- Conditions d'utilisation et fonctions essentielles.....	46
III.11.3.3- Utilisations industrielles courantes.....	46
III.11.4- Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion.....	47

III.11.4.1-Mesure du potentiel de corrosion.....	47
III.11.4.2-Tracé des courbes stationnaires intensités – potentiel.....	47
III.11.4.3-Mesure de la résistance de polarisation.....	47
III.12-Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques	48
III.12.1- Introduction.....	48
III.12.2- Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte.....	48
III.12.2.1- potentiel d'une électrode.....	48
III.12.2.1.1-Potentiel d'équilibre	48
III.12.2.1.2- Potentiel de corrosion	48
III.12.2.2- Mesure des potentiels de dissolution.....	49
III.13-entretien préventif de corrosion dans l'aéronautique	50
III.13.1-Empêchement.....	50
III.13.2-Nettoyage.....	50
III.13.3-Conservation	51
III.13.4-Traitement extérieur	51
III.13.5-Traitement des mastics.....	52
III.13.6-procédures de retouche et peinture.....	54
III.14-Quelques exemples de corrosion en aéronautique.....	57

Chapitre IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV- Techniques expérimentales

Introduction	59
IV.1-Technique d'élaboration	59
IV.1.1-Condition d'élaboration.....	59
IV.1.2-Broyeur planétaire PM400.....	60
IV.1.3 -Presse hydraulique.....	61
IV.1.4-La boîte à gants	62
IV.1.5-Caractéristiques des échantillons étudiés de FeCO	63
IV.2-Technique de l'étude de la corrosion.....	63
IV.2.1-Essai de corrosion électrochimique.....	63
IV.2.2-Potentiel d'une électrode.....	64
IV.2.3-Expérience.....	67
IV.2.4- Equipement nécessaire	67
IV.2.5-Traçage des courbes.....	68
IV.3-Technique d'enrobage des échantillons.....	70

IV.3.1- Manipulation	70
IV.3.2- Enrobage à froid	71
IV.3.3- Accessoire pour l'enrobage	73

Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V- Résultats et discussions

V.1- Description de la démarche de travail.....	74
V.2-Analyse des comportements électrochimiques.....	75
V.3- Résultats des tests électrochimiques.....	76
V.3.1-Courbes de potentiométrie.....	76
V.4-Tests électrochimiques étudiés en fonction du temps de broyage.....	76
V.4.1-Evolution de potentiel en fonction du temps de maintien.....	76
V.4.2-Courbe de polarisation des échantillons selon le temps de broyage.....	79
V.4.3-Evolution des courbes de TAFEL.....	83
V.5-Tests électrochimiques étudiés en fonction du % du Co	85
V-5-1 : Evolution de potentiel en fonction du temps de maintien.....	85
V-5-2 : Courbe de polarisation des échantillons selon le % Co	87
V-5-2-1 Evolution des courbes de TAFEL.....	87
Conclusion générale	93
Bibliographie	95

Liste des symboles utilisés

Annexes :

Annexe A

Annexe B

Annexe C

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les nanomatériaux et les matériaux nanostructurés sont des solides dans lesquels l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique ou la densité atomique varie sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres. Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes selon la dimensionalité du caractère nanostructuré. On peut distinguer : nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice, D'autre par l'effet de confinement, ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); ils possèdent des propriétés physiques par conséquent très différentes de celles des matériaux microcristallins ou « massifs » et revêtent un aspect fondamental important. Leur étude a été très ouverte dans les années 90 et leur application constitue un des défis technologiques et économiques dans le futur .

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nanomatériaux sont classés en 3 grandes catégories :

- Procédés chimiques : réaction en milieu liquide, Sol-gel, CVD (chimical vapor deposition).
- Procédés physiques : évaporation/condensation, lablation laser, d'écharge plasma.
- Procédés mécaniques : mécanosynthèse, consolidation et densification.

La capacité à concevoir, élaborer et utiliser les matériaux à l'échelle nanométrique sera un des moteurs majeurs de la technologie du XXI^{ème} siècle.

Une grande partie de la science des matériaux du futur sera fondée sur des concepts de nanotechnologie, car en structurant les matériaux à une échelle nanométrique on peut modifier fortement leurs propriétés et améliorer ainsi leurs performances, y compris leur capacité à être recyclés ou dégradés

INTRODUCION

En terme de perspectives de marché, se sont les nanomatériaux qui représenteront la plus grande part des applications des nanotechnologies.

Notre travail consiste à élaborer le composé FeCo par mécanosynthèse et à suivre le mécanisme et l'étude de la tenue à la corrosion par des mesures électrochimiques.

Le plan de ce mémoire de thèse se présente de la façon suivante:

- Le premier chapitre présente une étude assez générale sur les nanomatériaux, leurs techniques d'élaboration et leurs propriétés physiques.
- Le deuxième chapitre illustre la mécanosynthèse et les différents types de broyeurs.
- Le troisième chapitre traite la théorie de la corrosion et les méthodes de protection
- Le quatrième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties : la première partie consacrée aux techniques d'élaboration (la définition du broyeur utilisé, la boîte à gants et la machine de compaction). La deuxième partie traite les techniques de caractérisation de corrosion.
- Dans le chapitre V, nous exposons les résultats et interprétation portant sur la caractérisation de notre nanocomposite FeCo, les différentes analyses et expériences faites pour le caractériser.

Enfin, ce texte s'achève par une conclusion générale, dans laquelle les principaux résultats de ce travail sont résumés.

CHAPITRE I

NANOMATERIAUX

I-Nanomatériaux

I.1-Introduction

Les applications des nanomatériaux ne sont pas nouvelles : la synthèse et l'utilisation de nanoparticules métalliques remontent aux techniques antiques. Lors des fouilles Thomas Panel à Faiyum, à 100 km au sud ouest du Caire, R. H. Brill et D. Whitehouse découvrirent, à partir de mosaïques, que les Romains ajoutaient de fines particules d'or dans le verre afin de le colorer. Au moyen âge, les constructeurs de vitres dans les églises procédaient de la même manière pour l'obtention de couleurs diverses [1]. Au XXe siècle, les progrès de la physique permirent peu à peu d'étudier la matière à l'échelle atomique. Ces avancées conduisirent le physicien américain Richard Feynman à encourager dès 1959 [2], les recherches sur des agrégats dont les dimensions sont inférieures au micromètre. Feynman était en effet certain que des matériaux formés à partir de tels grains présenteraient des propriétés remarquables.

Ainsi fut lancé le développement des nanomatériaux, appelés encore matériaux nanophases. Les recherches furent d'abord menées de manière discrète en URSS et au Japon, puis à la fin des années 1980, on commença à fabriquer et à utiliser les matériaux nanophases dans l'industrie. Bien qu'a priori seuls la dimension des agrégats et le nombre d'atomes qui les composent différencient les nanomatériaux des matériaux classiques formés à partir des mêmes éléments chimiques, il s'avère que c'est tout un ensemble de propriétés qui varient fortement avec la taille des grains.

Le préfixe "nano" vient du grec et signifie très petit. Les scientifiques l'utilisent comme préfixe dans les unités de mesure pour exprimer le milliardième de l'unité de base : Le nanomètre est le milliardième de mètre, soit 10^{-9} mètre. Il est d'usage de l'écrire en abrégé « nm » Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille ;
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu ;
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN ;
- 4 atomes de silicium mis l'un à côté de l'autre.

I.2-Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux composés en tout ou partie de nano-objets, c'est-à-dire de particules ou structures dont la taille se mesure en nanomètres qui améliorent leurs performances ou leur confèrent des propriétés et fonctions nouvelles [3].

En diminuant la taille de ces grains à une centaine de nanomètres, on obtient des matériaux qui sont plus légers et qui ont de meilleures propriétés (mécanique, optique électrique magnétique) ou différente de celle des matériaux classique à grains micrométrique [4].

Les nanograins sont plus résistants car ils n'ont pas les défauts présents dans les grains des matériaux traditionnels ; Ils sont en outre plus malléables : en effet, quand on déforme le métal, les nanograins glissent plus facilement les uns par rapport aux autres.

Ces propriétés nouvelles des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux

Le premier est l'effet de confinement lié à la faible taille des «briques» élémentaires. La modification de la structure électronique des matériaux et semi-conducteurs est l'exemple le plus connu, mais des effets classiques peuvent aussi se manifester.

Le second est la multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées, comme une grande mobilité atomique, par exemple.

Le troisième est l'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus intime [5].

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels.

Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits [6] :

- les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés,
- les matériaux nano-structurés en surface,
- les matériaux nano-structurés en volume.

a) Les nano-charges et les matériaux nano-renforcés ou nano chargés

Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques (dans des produits cosmétiques, dans des vernis, peintures, béton, encre d'imprimerie, etc.). Les composites chargés en nanotubes de carbone en sont un bon exemple.

b) Les matériaux nano-structurés en surface

La réalisation d'un revêtement à partir de nano-couches élémentaires ou de multi nanocouches. Permet de doter la surface de propriétés préalablement déterminées (résistance à l'érosion, résistance à l'oxydation, revêtements hydrophobes, résistance à l'abrasion, etc.) de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes :

- d'aspect,
- de dureté,
- d'adhérence (tribologie),
- de résistance à la corrosion,
- de propriétés optiques et/ou électroniques.

c) Les matériaux nano-structurés en volume

Ce sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure) bénéficient de propriétés physiques particulières (céramique plus ductile par exemple, propriétés optiques, diélectriques améliorées) et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques méso poreuses par ex.).

1.3-Diverses classes de nanomatériaux

Plusieurs classifications ont été proposées pour les nanomatériaux fondées sur :

► La dimensionnalité (dimension 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques, selon qu'il s'agit respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes, ou de nanograins assemblés en volumes).

► selon qu'il s'agit de systèmes monophasés ou de systèmes multiphasés (composites).

Les matériaux nanocristallins peuvent présenter une ou plusieurs phases, et peuvent contenir des phases cristallines, des phases quasi cristallines ou encore des phases amorphes, dont la taille est de l'ordre du nanomètre dans au moins une direction. On peut distinguer [7,8]

1. **Les cristallites** (3 dimensions) : dont la structure est celle des nanocristaux dans trois directions.

2. **Les filamenteuses** (2 dimensions) : c'est un matériau à nanostructure dans deux des trois directions.

3. **Les lamellaires** (1 dimension) : ce type de cristal possède une structure nanocristalline par couche et donc suivant une seule direction.

Les classifications qui nous paraissent les plus pertinentes sont :

► celle de Siegel [9] (figure I.1), qui distingue

- (a) nanoparticules, agrégat « clusters », ou amas d'atomes de dimensionnalité nulle.
- (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique.
- (c) couches simples nanostructurées (mono couche superficielle ou enterrée)
- (d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés tridimensionnels.

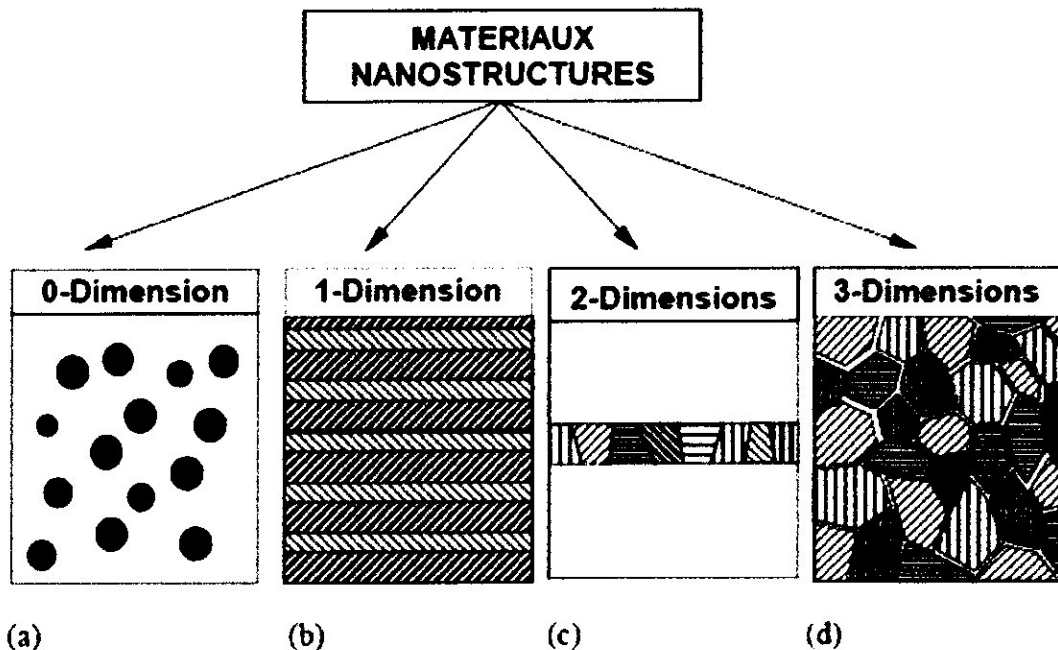


Figure I-1 : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure selon Siegel

I.4-Utilisation et domaines d'application :

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères...

I.4.1-Les nanomatériaux sont principalement utilisables sous quatre formes

- 1- sous forme compacte comme dans les céramiques et métaux nanostructurés.
- 2- sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats.
- 3- sous forme nano- ou mésoporeuse, comme dans les architectures générées par réplique d'assemblées moléculaires organisées,

4- sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

I.4.2-Applications

Ces propriétés de résistance mécanique des nanomatériaux pourront être exploitées dans des secteurs aussi divers : que les matériaux de construction pour le bâtiment, les appareils électroménagers et les appareils médicaux.

Dans l'industrie chimique, ces nouveaux matériaux peuvent servir pour la fabrication de nouveaux catalyseurs, utilisés notamment dans le raffinage du pétrole et dans l'industrie des engrais, mais aussi de l'absorption des polluants (au moyen des filtres antipollution et des pots catalytiques des véhicules).

Dans le secteur des cosmétiques, pour concevoir des crèmes solaires filtrant les UV

Dans le domaine militaire, avec les microsystèmes ou les blindages rendant invisibles les véhicules aux yeux des caméras infrarouges.

Dans l'industrie pharmaceutique, pour revêtir les médicaments d'une nanocouche, leur permettant de pénétrer les tissus de l'organisme et d'être délivrés à l'endroit ciblé.

Du stockage de l'hydrogène (carburant de la pile à combustible des voitures électriques).

En outre les nanoparticules peuvent aussi être incorporées dans des vernis ou des peintures (pour modifier leurs propriétés optiques, leur dureté...); dans des matrices organiques ou minérales pour créer de nouveaux dispositifs électro-optiques ou magnétiques

Les moyens de transports terrestres, maritimes, aériens et spatiaux fabriqués avec des nanomatériaux seront plus légers, emporteront plus de charge utile, consommeront moins d'énergie et seront donc moins polluants pour l'environnement.

En construction aéronautique et spatiale

Les enjeux

- améliorer la performance et la légèreté des matériaux de structure,
- gagner des parts de marché,
- réduire le cycle de fabrication en diminuant les opérations d'assemblage,
- améliorer la durée de vie, la performance et la consommation des moteurs. Un des objectifs est d'augmenter la résistance à la température des pièces, de façon à diminuer voire éliminer (solution idéale) les circuits de refroidissement pour gagner en énergie, rendement et performance.

Axes de recherche associés

A moyen terme (10 ans) : amélioration des procédés de dépôts de surface réalisés sur pièces mécaniques. Les principaux revêtements intéressants ont un rôle de :

- protection mécanique,
- protection contre la corrosion,
- protection contre les agressions chimiques,
- barrière thermique.

A long terme : recherche sur des matériaux métalliques ou composites à matrice céramique, métalliques ou polymères, à forte valeur ajoutée.

Composite Carbone-Carbone utilisé dans les freins. Addition de nanotubes de carbone pour améliorer le coefficient de frottement et les propriétés mécaniques des pièces

Composite Carbure de silicium (matrice carbure de silicium + fibre de carbone) utilisé pour des pièces très sollicitées thermiquement, dans les chambres de combustion où la température s'élève à 2000 ° C. L'addition de nanotubes de carbone dans la matrice composite permet d'améliorer la conductivité thermique

I.5- Propriétés

I.5.1-Propriétés mécanique

I.5.1.1-Limite élastique

La limite élastique R_e des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par une loi qui est sans doute celle qui la plus généralement observé en métallurgie physique, la loi de HALL-PETCH

$$R_e = R_{e0} + K d^{-1/2} \quad (I-1)$$

Avec R_{e0} limite élastique de monocristal,

K coefficient

d diamètre de grain

En revanche, les très hautes limites élastiques obtenues pour les faibles tailles de grains ont tendance à diminuer la ductilité. Il semble même qu'en dessous d'une taille de grains de 10nm, la plupart des matériaux usuels deviennent fragiles.

Il est également rapporté des baisses de module élastique en raison de la très forte perturbation du réseau cristallin dans les métaux de taille de grain nanométrique (les joints de grains occupent alors un volume total non négligeable). Cet effet n'est toutefois détectable qu'en dessous de 40nm environ.

I.5.1.2-Rupture

La contrainte de rupture σ_r d'un matériau en régime élastique est donnée par la relation

$$\sigma_r = K_{Ic} / Ec^{1/2} \quad (I-2)$$

E module de Young

K_{Ic} facteur d'intensité de contrainte critique de matériau (ténacité)

C taille de défaut critique

Lorsque d décroît, σ_r car C a tendance à varier comme la taille de grain

I.5.1.3-Dureté

Plus un métal est constitué de grains fins, plus il est dur. Au sein d'un métal classique, il existe des dislocations, qui sont des défauts de la structure unissant les agrégats.

Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans les nanomatériaux, la fraction de dislocations est très faible par rapport à la fraction des joints des grains et les joints triples. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante : le nanomatériau est plus dur qu'un métal polycristallin [10].

I.5.1.4-Superplasticité

La réduction de la taille de grain est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre 100%. La superplasticité est en effet un comportement pour lequel le glissement aux joints de grains, accompagné, pour éviter la formation de pores aux points triples entre grains, de diffusion aux joints et à proximité des joints, l'emporte sur la déformation plastique intra-granulaire. Elle est donc favorisée par une croissance du rapport surface sur volume des grains.

La malléabilité d'un matériau représente sa capacité à se déformer sans se casser. Il s'avère que les céramiques nanophases sont beaucoup plus malléables que les céramiques classiques, à qui l'on reproche souvent d'être très cassantes.

En effet, lorsqu'une fracture se forme dans un bloc solide de céramique, les atomes proches se déplacent et se réarrangent pour la combler.

Plus les agrégats sont fins, plus le mécanisme de réparation s'opère facilement et rapidement : les grains glissent les uns sur les autres et les atomes ont peu de distance à parcourir. Ainsi, la taille des agrégats constitutifs confère aux nanocéramiques une grande malléabilité.

I.5.2-Propriétés optique

I. 5.2.1-Transparence

Quand un matériau classique est opaque, le nanomatériau équivalent peut être transparent. En effet, les grains d'un matériau nanophases sont souvent trop petits pour disperser la lumière visible dont la longueur d'onde est supérieure à 380 nanomètres.

Si sa structure ne comporte pas de lacunes trop grandes, le nanomatériau n'arrête donc pas la lumière.

I.5.2.2-Transparence dans le visible et filtration des UV

Les nanoparticules de matériaux absorbant les UV (oxyde de titane, de cérium ou de zinc, par exemple) présentent l'avantage, par rapport aux particules plus grosses (micrométriques) de ne pratiquement pas diffuser la lumière visible en accord avec la théorie de Mie

I.5.3-LES PROPRIETES DE SURFACE

Cela peut concerner :

- L'interaction avec l'environnement chimique (la tenue en corrosion et oxydation, propriétés catalytiques, surfaces antibactériennes)
- Les propriétés physico chimiques de la surface (surfaces autonettoyantes...)
- Les propriétés optiques, électromagnétiques
- Les propriétés fonctionnelles : tenue au feu de polymères, matériaux adaptatifs.
- Possibilité d'améliorer les propriétés fonctionnelles des matériaux énergétiques par l'utilisation de nanoparticules d'aluminium

I.5.4- Propriétés magnétiques

Jusqu'à ces dernières années, il était admis que pour obtenir, dans des matériaux granulaires, des propriétés magnétiques dures, il était nécessaire d'avoir des grains fins. Inversement, pour obtenir des matériaux doux présentant de faibles champs coercitifs et de fortes perméabilités, il fallait fabriquer des alliages ayant une taille de grains la plus possible. Cette situation commença à changer avec la venue des alliages amorphes aux propriétés magnétiques douces et plus récemment par la découverte des alliages à base de fer à grains très fins qui appartiennent à cette même catégorie de produits magnétiques.

La dépendance en $1/D$, observée pour des tailles de grains supérieures à 100nm, reflète la règle classique qui souligne que l'obtention de bonnes propriétés magnétiques douces exige de très gros grains.

I.5.4.1.2-Paramagnétisme

Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si bien que le moment magnétique résultant est nul. Placés dans un champ magnétique, ces corps comme l'oxygène ou le platine acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. Ils sont donc attirés par les aimants. Leur susceptibilité magnétique relative et positive et vaut de 10^{-5} à 10^{-3} [12].

I.5.4.1.3-Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente même en absence de champ magnétique extérieur. Ce moment magnétique spontané suggère que les spins électroniques et les moments magnétiques soient arrangés de façon régulière [10].

Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie [13].

I.5.4.2-Propriétés magnétiques des nanoparticules

I.5.4.2.1-Introduction

Réduire la taille d'une particule jusqu'à l'échelle nanométrique implique des changements dans son comportement magnétique, qu'il s'agisse d'une particule isolée, dispersée dans une matrice magnétique ou non magnétique, ou appartenant à un agrégat de particules. En effet, cette échelle de taille nous amène à revoir des notions telles que les domaines magnétiques, la stabilité dans le temps de la direction d'aimantation, l'influence des moments en surface ou la part de certaines anisotropies magnétiques face à l'anisotropie magnétocristalline. Le comportement magnétique d'une particule nanométrique apparaît ainsi plus sensible que celui d'une particule massive aux perturbations extérieures (influence magnétique des particules voisines, température, champ extérieur, phénomènes d'adsorption en surface) [14].

Les propriétés magnétiques des très petites particules ont donc fait l'objet de nombreux travaux [15]. Parmi les premières mesures significatives, il convient de citer les mesures d'aimantation thermorémanente [16], du champ coercitif [17], de l'aimantation [18], de la magnétorésistance [19], et des paramètres hyperfins par effet Mössbauer [20].

I.5.4.1.2-Paramagnétisme

Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si bien que le moment magnétique résultant est nul. Placés dans un champ magnétique, ces corps comme l'oxygène ou le platine acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. Ils sont donc attirés par les aimants. Leur susceptibilité magnétique relative et positive et vaut de 10^{-5} à 10^{-3} [12].

I.5.4.1.3-Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente même en absence de champ magnétique extérieur. Ce moment magnétique spontané suggère que les spins électroniques et les moments magnétiques soient arrangés de façon régulière [10].

Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie [13].

I.5.4.2-Propriétés magnétiques des nanoparticules

I.5.4.2.1-Introduction

Réduire la taille d'une particule jusqu'à l'échelle nanométrique implique des changements dans son comportement magnétique, qu'il s'agisse d'une particule isolée, dispersée dans une matrice magnétique ou non magnétique, ou appartenant à un agrégat de particules. En effet, cette échelle de taille nous amène à revoir des notions telles que les domaines magnétiques, la stabilité dans le temps de la direction d'aimantation, l'influence des moments en surface ou la part de certaines anisotropies magnétiques face à l'anisotropie magnétocristalline. Le comportement magnétique d'une particule nanométrique apparaît ainsi plus sensible que celui d'une particule massive aux perturbations extérieures (influence magnétique des particules voisines, température, champ extérieur, phénomènes d'adsorption en surface) [14].

Les propriétés magnétiques des très petites particules ont donc fait l'objet de nombreux travaux [15]. Parmi les premières mesures significatives, il convient de citer les mesures d'aimantation thermorémanente [16], du champ coercitif [17], de l'aimantation [18], de la magnétorésistance [19], et des paramètres hyperfins par effet Mössbauer [20].

I.5.4.2.2-Taille critique

Lorsqu'on diminue la taille de particule, on rencontre un rayon critique R_C au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch, devient supérieure à l'énergie dipolaire. La paroi ne peut donc plus se former et la particule est monodomaine.

Pour $R < R_C$, ces nanoparticules ferromagnétiques peuvent dans un premier temps présenter des champs coercitifs élevés $H_C = K/M_S$, où K représente l'anisotropie totale de la particule et M_S l'aimantation à saturation. En effet, pour des particules de quelques dizaines de nanomètres, leur champ coercitif est beaucoup plus grand que celui des composés massifs correspondants, l'augmentation pouvant être de plusieurs ordres de grandeurs. La raison en est que l'aimantation d'un corps ayant plusieurs domaines se produit essentiellement par déplacement des parois, d'une façon réversible ou non, et les champs nécessaires pour produire ces déplacements sont relativement petits. En revanche, dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques hors de la direction de facile aimantation, exigeant des champs magnétiques beaucoup plus grands [14].

Enfin, si on diminue encore la taille des particules jusqu'à une taille de l'ordre de 10 nm, les forces d'échange ne suffisent plus face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Les particules qui ne présentent plus de coercivité sont dites superparamagnétiques [21].

I.5.4.2.3-Le superparamagnétisme

Dans le cas de particules monodomaines, la réorientation des moments sous l'effet d'un champ externe ne peut plus se faire par un déplacement des parois, mais doit donc passer par une rotation de l'orientation des moments, ce qui nécessite des champs plus élevés (champs coercitifs plus importants que pour le matériau massif correspondant).

Lorsque la taille des particules diminue encore, l'énergie d'anisotropie (proportionnelle au volume V de la particule) devient encore plus faible. Cette énergie d'anisotropie est associée à une énergie de barrière E_B qui caractérise la facilité avec laquelle un moment va pouvoir basculer d'une orientation à une autre. Dans le cas d'une symétrie axiale, on trouve: $E_B = KV$, où K est la constante d'anisotropie. Il existe une taille critique en-dessous de laquelle cette énergie de barrière va être inférieure à l'énergie thermique exprimée par $k_B T$. Le moment magnétique de la particule va alors pouvoir basculer d'une direction de facile aimantation à une autre sous le seul effet de l'agitation thermique. On se retrouve dans

une situation identique au paramagnétisme, où l'agitation thermique empêche l'ordre magnétique, mais dans ce cas, les moments mis en jeu sont beaucoup plus importants. Ce phénomène est connu sous le nom de superparamagnétisme [15].

I.5.5-Propriétés électriques

De rendre conducteur électrique des isolants par effet tunnel, c'est le cas par ex. de polymères chargés de nanoparticules métalliques.

Lorsque la taille de grains des matériaux est réduite à l'échelle du nanométrique, la résistivité électrique devient très élevée par rapport à la résistivité électrique des matériaux classiques (la taille des grains est à l'échelle micrométrique).

Cette augmentation de la résistivité électrique peut être attribuée à l'électron dispersant aux défauts tels que les joints de grains et les joints triples [10].

I.6-Elaboration des nanomatériaux

L'élaboration des matériaux nanostructurés est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux ces dernières années [22]. Elles peuvent se classer en trois groupes: physiques, chimiques et mécaniques [22, 7].

I.6.1-La voie physique

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). (Figure I.2). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, Une autre voie d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition). Les nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique.

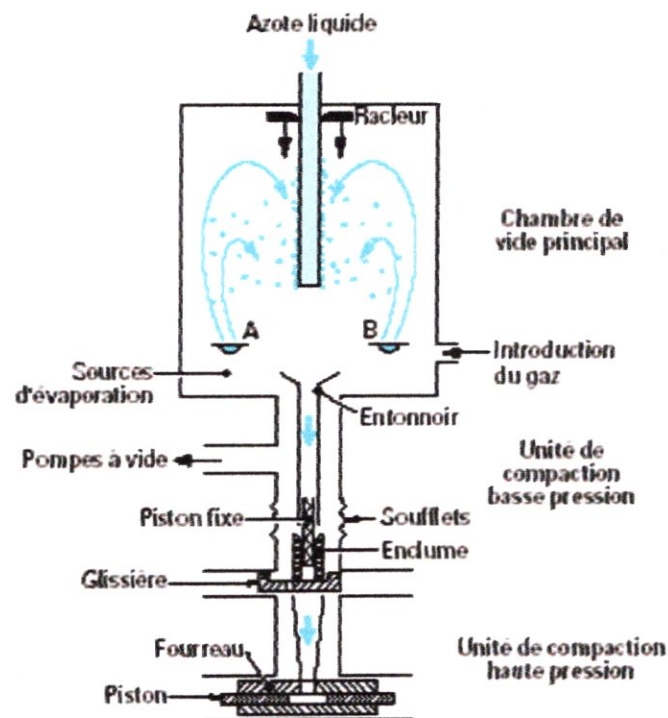


Figure I-2 : Schéma d'un équipement pour la production de nanoparticules par condensation d'une phase gazeuse [23].

I.6.2-La voie chimique

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

I.6.2.1-Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

I.6.2.2-Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

- la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

I.6.2.3-Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

I.6.3-Les méthodes mécaniques

I.6.3.1-Consolidation et densification

Lors d'un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes :

Une opération de compactage mécanique et une opération de frittage, libre ou sous charge.

- compactage à froid : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes.

Avantage du compactage humide : gain considérable sur la température ou le temps de frittage.

- frittage : opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.
- par Compression Isostatique à Chaud (CIC) : on réalise ainsi les deux opérations ci-dessus en une seule étape.
- croissance des grains pendant la densification : l'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification.

I.6.3.2-Forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un raffinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm. Différentes techniques peuvent être utilisées (par torsion, extrusion...). Ce raffinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau.

I.6.3.3-La mécanosynthèse

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nanoobjets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nanocristaux et de nanostructures.

CHAPITRE II

Mécanosynthèse

II. Elaboration par Mécanosynthèse

II.1-Introduction

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie de poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour diminuer la taille de grains du matériau, pour réaliser un mélange à l'échelle du grain ou pour réaliser un véritable alliage. Il procède par succession de fractures et soudures provoquées lors de chocs mécaniques. De façon générale, le produit final se représente sous la forme de grains de poudres nanométriques (c'est-à-dire la taille des grains de l'ordre de nm).

II.2-Historique de la mécanosynthèse

Le mélange de poudres métalliques pour faire des alliages est ancien, mais c'est seulement depuis J.S.Benjamin que l'on s'est rendu compte que le broyage à haute énergie pouvait directement synthétiser des alliages.

La mécanosynthèse a été développée en premier par Benjamin et al. À la fin des années 1960. Le but était la production d'alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS = Oxide Dispersion Strengthening). L'application commerciale était centrée sur le développement des superalliages et alliages ODS à base Nickel, à base Fer, à base Aluminium. Au début des années 1970, la mécanosynthèse permet, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs, de type attriteur ou broyeur de type horizontal, d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité.

La mécanosynthèse sert aussi à synthétiser des phases hors équilibre (pour les alliages difficiles à synthétiser), modifier des microstructures, mélanger des composés immiscibles et pour créer des alliages amorphes. La mécanosynthèse est aussi une manière de produire des nanomatériaux.

II.3-Principe de la mécanosynthèse

La mécanosynthèse permet l'élaboration des matériaux sous forme de poudres monophasées ou polyphasées, sous l'effet de la succession de chocs mécanique sur des particules à l'intérieur d'une jarre.

Quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse :

- des poudres élémentaires ou préallées constituant le produit à élaborer,
- un moyen de choc: des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée,
- un type de mouvement permettant des chocs successifs : chocs aléatoires par les palettes (cas des attriteurs) ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires),
- un container dans lequel se fait la mécanosynthèse (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires, des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, attriteurs et verticaux (vibratoires à une dimension) et enfin des cellules dans le cas des broyeurs vibratoires à une dimension type "spex").

Se basant sur ces différents éléments nécessaires pour réaliser une mécanosynthèse, différents types de broyeurs ont été développés.

II.4-Les différents types de broyeurs

II.4.1-Broyeur de type attriteur

Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant. La capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie de $3,8 \cdot 10^{-3}$ à $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 1000 tr/min. La figure (II-1) représente une vue détaillée des différentes parties actives d'un attriteur.

La zone d'opération est cylindrique avec un diamètre D_A et une hauteur H_A , les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe. Les billes sont activées par des barreaux (ou palettes) cylindriques liées à un arbre vertical central. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tr/min. Ce type de broyeur est utilisé pour le broyage de faible quantité de poudre.

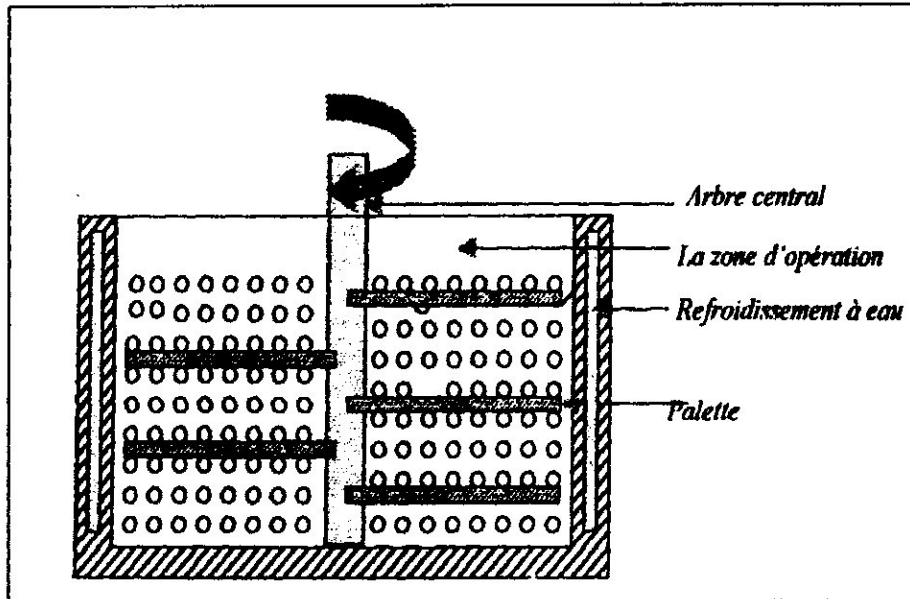


Figure II-1 : Broyeur type attriteur .

II.4.2-Broyeurs vibratoires

Le principe de ce broyeur est basé sur un mouvement vibratoire à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre et les billes. Le broyeur le plus utilisé est le SPEX 8000 (figure II-2). Ce dernier peut traiter une certaine quantité de poudre dans un temps relativement court.



Figure II-2 : Broyeur vibratoire type SPEX 8000.

II.4.3-Broyeur Horizontal

Dans un tel type de broyeur (figure II-3) les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux, à la place des billes), sont mis dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre de 1 tonne avec un ajout de 10^6 billes (avec une masse de 10 tonnes). Cependant, ce broyeur est aussi bien adapté à la production industrielle que pour la recherche et développement.

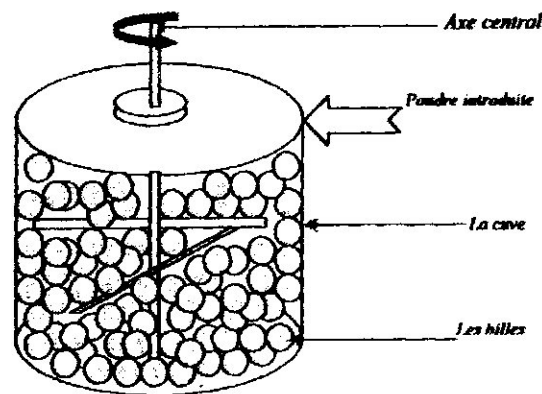


Figure II-3 : Broyeur horizontal.

II.4.4-Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont les broyeurs ayant connu au cours des onze dernières années les développements les plus importants. Dans de tels types de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant lui aussi. Les jarres tournent avec une vitesse angulaire ω , le plateau tourne avec une vitesse angulaire Ω . Dans ce type de broyeur la vitesse angulaire du plateau Ω est opposée à celle des satellites ω . L'échantillon utilisé dans un broyeur planétaire est mis dans les jarres sous forme de poudres puis on rajoute les billes et on ferme les jarres. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritch pulvérisette P5 et P7 [24] (figure II-4). Les deux broyeurs fonctionnent selon le même principe. Dans ces deux machines les vitesses de rotation des satellites ω (sur lesquels sont fixés les jarres) et plateau Ω sont mécaniquement couplées. La seule différence entre les deux broyeurs (P5 et P7) réside dans leurs capacités et leurs vitesses de rotation.

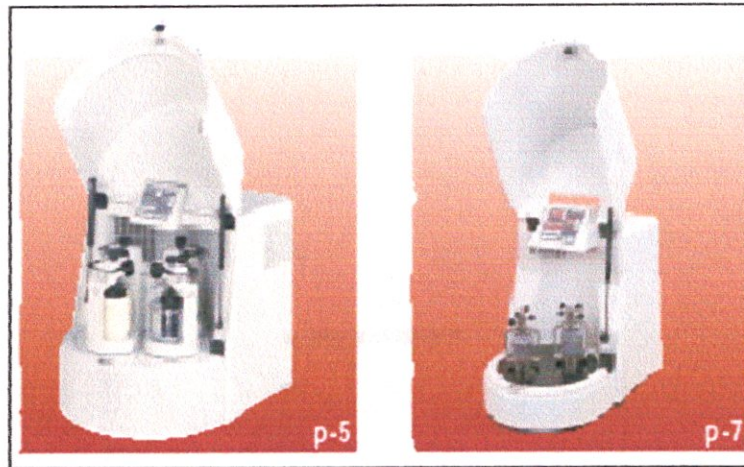


Figure II-4 : Broyeur planétaire (P5 et P7).

II.5-Principe de broyage

La mécanosynthèse est une technique de broyage qui permet d'élaborer toute sorte de matériaux (de métalliques à ioniques, cristallins ou non), notamment des matériaux difficiles à synthétiser tels que des solutions solides étendues, des alliages d'éléments immiscibles, des composés métastables [1]. Les particules sont aplaties, fracturées puis vont se souder (collage-décollage), le collage-décollage sont les événements de base dans l'élaboration des alliages nanostructurés par mécanosynthèse (figure II-5). L'évolution de la mixture des poudres passe par quatre stades.

○ Stade initial

Durant ce stade, des particules de poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats de particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage.

○ Stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (orientation aléatoire des lamelles). Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

○ Stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celle des stades initial et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier a une composition identique à celle du mélange initial et dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaisons des particules de poudre sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules. Ce cas peut être bien décrit par la relation de HALL-Petch [25].

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (\text{II-1})$$

Où σ : la contrainte ;
 σ_0 : la contrainte initiale ;
 K : la constante ;
 d : la taille des grains.

○ Stade complet

A la fin des processus de mécanosynthèse, les particules des poudres présentent, une structure extrêmement déformée et métastable. La structure lamellaire peut être observée par microscopie électronique à balayage. Un alliage ayant une composition identique à celle de départ est formée.

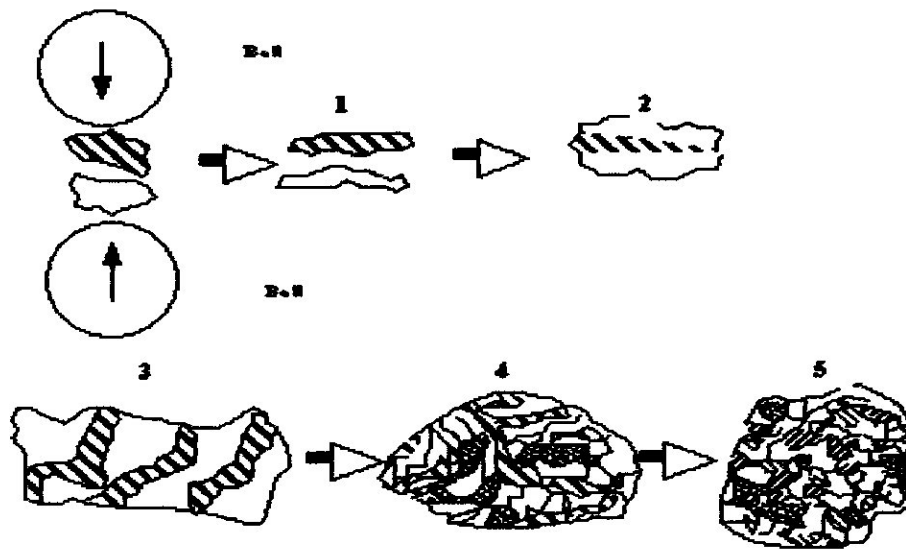


Figure II-5 : Mécanisme de la mécanosynthèse.

II.6-Paramètre de broyage

Les poudres de départ et celles obtenues après broyage dépendent de nombreux paramètres tels que :

- L'intensité du broyage est un paramètre critique en mécanosynthèse, car elle mesure l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée durant le processus de broyage.
- L'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse est la contamination. Cette dernière peut être liée aux outils de broyage (nature des billes et des jarres), à l'atmosphère dans laquelle se fait le broyage (l'argon ou l'azote). Pour minimiser cette contamination, différents matériaux peuvent être utilisés comme outils selon la nature des poudres étudiées et les jarres préparées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants.
- L'utilisation des différents types de broyeurs peut conduire à différents mécanismes et cinétiques de formation pour le même mélange. De plus, l'énergie de broyage, qui varie selon les vitesses de rotation des jarres, joue un rôle important dans la formation des alliages et la nature des poudres finales.
- Le rapport masse des billes sur celle de poudres, est un paramètre important en mécanosynthèse. En effet, plus le rapport est grand, plus il s'avère néfaste pour le processus de broyage. Le rapport le plus utilisé est compris entre 1/10 et 1/20.

II.7- Changement de la structure

La structure et la taille des particules des poudres broyées dépendent des propriétés mécaniques des poudres initiales. On distingue trois types de mélanges de poudres.

II.7.1-les mélanges ductiles-ductiles

Le broyage de poudres ductiles-ductiles conduit à la formation d'une structure lamellaire alternée des éléments de départ durant les premières heures. Au cours du broyage, les déformations plastiques réduisent les différences entre les lamelles jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables. Le broyage prolongé conduit à l'homogénéisation de la taille des particules, exemples CuFe , FeNi .

II.7.2-les mélanges ductiles-fragiles

Durant le broyage, les particules fragiles sont fragmentées et les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile est réalisée si les particules fragiles ne sont pas solubles dans la matrice, exemples : CuFeCo.

II.7.3-les mélanges fragiles-fragiles

Dans ce type de mélange, on s'attend à ce que le broyage ne conduise qu'à une réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, certains cas des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborées.

II.8-Les systèmes étudiés

II.8.1-Les éléments purs: le fer et le cobalt

Les caractéristiques structurales du Fer et du Cobalt sont rassemblées dans le tableau II-1.

Les phases du Fer sont [26]:

- α : cc, $a=28,665$ nm à 293 K.
- γ : cfc, $a= 36,660$ nm à 1440 K.
- δ : cc, $a= 29,378$ nm à 1753 K.

Les phases du Cobalt :

- α (pour $T > 683$ K) : cfc, $a = 3,5446$ nm
- ϵ (pour $T < 683$ K) : hc, $a = 25,071$ nm et $c = 40,695$ nm

	Fer	Cobalt
Structure cristalline (groupe d'espace) Paramètre de maille	<ul style="list-style-type: none"> • $T \leq 910^\circ\text{C}, \alpha$ • $910^\circ\text{C} \leq T \leq 1390^\circ\text{C}, \gamma$ • $1390^\circ\text{C} \leq T \leq 1535^\circ\text{C}, \delta$ 	$\alpha + \epsilon$
Volume atomique à 20°C et 1bar	$11,78 \text{ \AA}^3$ (Fe α)	$\alpha : 11,13 \text{ \AA}^3$ $\epsilon : 11,08 \text{ \AA}^3$
Masse atomique à 20°C et 1bar	$55,847 \text{ g/mol}$ (Fe- α)	$58,9332 \text{ g/mol}$
Densité à 20°C et 1 bar	$7,87 \text{ g/cm}^3$	$8,90 \text{ g/cm}^3$

Tableau II-1-Caractéristiques structurales du fer et du cobalt [27].

Dans les conditions normales de pression et de température, le cuivre et le fer sont monophasés, de structures respectives cfc et cc. En revanche, les deux phases cfc et hc du cobalt étant compactes, et donc d'énergie très voisines, la phase cfc de haute température peut être facilement (totalement ou partiellement) retenue à température ambiante [27].

Quelques propriétés du fer et du cobalt sont rassemblées dans le tableau II-2. Où T_C est la température de curie, μ_B est le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-21}$ dans le système d'unités CGS ou $9,27 \cdot 10^{-24}$ dans MKSA). A température ambiante le fer et le cobalt sont ferromagnétiques. Le cobalt cfc a un moment ferromagnétique légèrement plus élevé que le cobalt hc.

	Fer	Cobalt
Résistivité électrique à 20°C et 1 bar	9,71 $\mu\Omega.cm$	6,24 $\mu\Omega.cm$
Magnétisme	A $T_C=771^\circ C$, transition Ferromagnétique/paramagnétique	A $T_C=1121^\circ C$, transition Ferromagnétique/paramagnétique
Moment magnétique à 20°C	$\mu_{ferro} = 2,22 \mu_B$	$\mu_{ferro} = 1,72 \mu_B$ (hc) $\mu_{ferro} = 1,85 \mu_B$ (cfc)
Moment magnétique à $T > T_C$	$\mu_{para} = 2,22 \mu_B$	$\mu_{para} = 3,13 \mu_B$

Tableau II-2 propriétés du fer et du cobalt [26].

II.8.2-Le Fer en petite taille

D. Goodrich et al. [27] ont montré, par diffraction des rayons X, que lorsque la température de broyage s'accroît de l'ambiante à 160°C, la taille des domaines diffractants de l'état stationnaire augmente (de 23nm à 30nm) et parallèlement, le taux de déformation diminue (de ~0,57% à ~0,43%). Il existe donc une corrélation forte entre la resaturation et la température de broyage : plus la température de broyage augmente, moins l'état stationnaire contient des défauts.

O. Elkedim et al. ont étudié par diffraction des rayons X, le Fer pur broyé dans un broyeur planétaire PM400. Ils ont déterminé, grâce à la formule de Cherrer [13], une taille moyenne des grains d'environ 28 nm.

Une autre élaboration de Fer par mécanosynthèse (attriteur) conduit à une structure cc avec une taille des grains de 7 nm [28].

II.8.3-Le Cobalt en petite taille

Parmi les particules de cobalt étudiées expérimentalement dans littérature beaucoup possèdent la structure cfc en petite taille. On peut citer par exemple le cas des particules élaborées par évaporation d'un métal dans une atmosphère d'argon [29], d'une taille de moins de 20nm et dont la structure cfc a été déterminée par diffraction électronique.

J. Huang et al. ont étudié, par diffraction de rayon X, l'effet de l'intensité de broyage sur du cobalt pur élaboré dans un broyeur planétaire (rapport masse de billes sur masse de poudre égal à 10,20, ou 80 et la fréquence des chocs est égale à 0,9 ou 1,6 Hz).

Pour $M_b/m_p = 10$ et $f = 0,9 Hz$, le cobalt est monophasé, de structure hc. Lorsque l'intensité augmente ($M_b/m_p = 80$ et $f = 1,6 Hz$), le cobalt est entièrement cfc après broyage [27, 30].

III.1-Introduction

La corrosion de latin corroder, signifie ronger attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques ou physiques entre le matériau et son environnement. [31]

III.2-Définition de la corrosion

La corrosion est la détérioration électrochimique d'un métal en raison de sa réaction chimique avec l'environnement. Tandis que de nouveaux et meilleurs matériaux sans interruption sont développés, ce progrès est excentré, en partie, par un environnement opérationnel plus agressif. Ce problème est compliqué par le fait que la corrosion est un phénomène complexe. Il peut prendre beaucoup et différentes formes et la résistance des matériaux d'avion à la corrosion peut rigoureusement changer avec seulement un petit changement environnemental.

III.3-Nature des phénomènes de corrosion

La corrosion est le plus souvent a pensé comme processus lent de détérioration matérielle, ayant lieu sur une période significative (exemples étant corrosion générale, piqure de corrosion, etc.).D'autres formes de dégradation de corrosion peuvent se produire très rapidement, en jours ou même heures, avec des résultats catastrophiques. Ces formes (corrosion sous tension, et fatigue par corrosion) dépendent des aspects chimiques et mécaniques de l'environnement et peuvent causer la défaillance de structure d'avion sans avertissement.

C'est un phénomène altérant les propriétés mécaniques des matériaux, c'est aussi la conséquence d'une réaction chimique entre le matériau métallique et le milieu agressif. Pour évaluer la vitesse d'un phénomène de corrosion il faut donc étudier la vitesse d'une réaction chimique. Les réactions chimiques, qui interviennent en corrosion sont des réactions hétérogènes souvent très complexes entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse. Cependant, l'étude de la cinétique de ces réactions permet de trouver les facteurs qui règlent la vitesse de corrosion. Le phénomène de corrosion observé dans la pratique industrielle apparaît souvent dans des conditions très complexes qui ne permettent pas de ramener l'attaque observée à une réaction assez simple pour pouvoir être étudiée utilement. De plus, on a presque toujours besoin d'un remède immédiat. [32]

III.4-Les causes de la corrosion

La théorie électrochimique de la corrosion se résume ainsi : Il ya corrosion à chaque fois qu'il existe une dissymétrie, soit dans le matériau considéré, soit dans la partie du milieu corrodant avec lequel il est en contact. La corrosion est donc la conséquence des hétérogénéités du métal ou de l'électrolyte d'attaque. Mais elle peut être retardée et même arrêtée par le phénomène de passivité.

III.4.1-Hétérogénéité du métal

La surface du métal en raison de son hétérogénéité présente généralement de nombreux couples bimétalliques.

III.4.2-Hétérogénéité du milieu corrodant

L'hétérogénéité du milieu corrodant peut résulter de différences de température, de concentration et surtout de différences de teneur en oxygène. [33]

-L'influence de l'oxygène et la salinité : La corrosion de l'acier dans l'eau de mer est uniforme et sa vitesse avoisine 5 mm/an. Elle ne croit pas avec la salinité, car il ne faut pas oublier que l'agent agressif essentiel reste l'oxygène dissous. La résistance à l'eau de mer d'un métal dépend de la possibilité d'existence d'un film protecteur. [34]

III.5-Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs ; nous donnons l'influence de la plupart de ces facteurs dans le tableau III-1 : [35]

Facteurs définissant les modes d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène, en impuretés. - Acidité (pH) du milieu - Température, pression
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage. - Impuretés. - Traitements thermiques, mécaniques - Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs - Procèdes d'assemblage
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Température - Modification des revêtements protecteurs

Tableau III-1: FACTEURS DE CORROSION

III.6-Classification des phénomènes de corrosion

La corrosion se traduit généralement par les effets suivants

- diminution du poids.
- altération de la surface
- affaiblissement des propriétés mécaniques

On peut distinguer deux types de corrosion selon la nature du phénomène et trois types selon le mécanisme [31]

III.6.1-selon la nature du phénomène

Les types de corrosion les plus rencontrés en l'industrie et en aéronautique sont les suivant

III.6.1.1-corrosion uniforme

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par une attaque de toute la surface du métal en contact avec le milieu corrosif, elle ne modifie que très peu les qualités de résistance du matériau [36].



Figure III-1- corrosion uniforme

III.6.1.2-Corrosion localisée

La corrosion localisée est plus dangereuse, car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal. En général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface. [37]

Les formes de corrosion localisée sont nombreuses, mais il est possible d'en citer quelques cas les plus souvent rencontrés.

III.6.1.2.1-Corrosion par piqûres

Cette corrosion se caractérise par une attaque très localisée en surface, pouvant aller jusqu'à la perforation. Les causes de cette corrosion sont diverses : défauts de surface, contaminations, gouttelettes d'électrolyte en surface, mais généralement elle est liée à la formation des petites anodes proches de larges cathodes provoquant une rupture du film passif protecteur. [38]

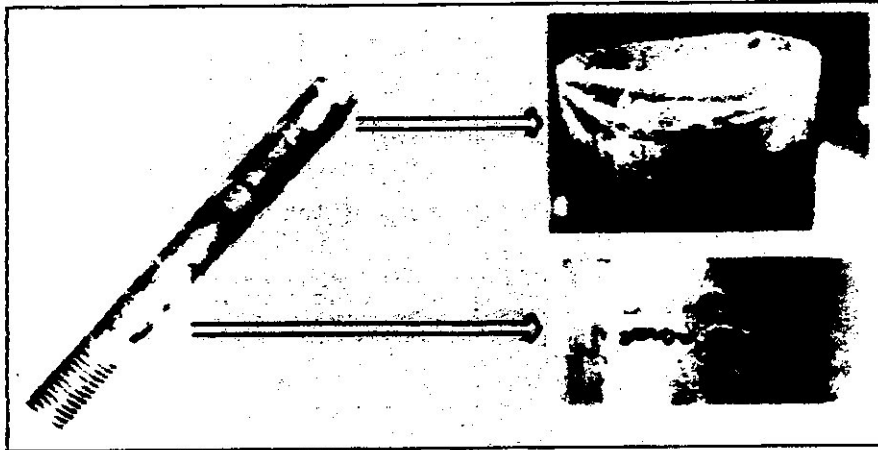


Figure III-2- Corrosion par piqûres

III.6.1.2.2-Corrosion intragranulaire

Elle se manifeste à l'intérieur des cristaux plus particulièrement dans les matériaux de structure C.F.C, plongés dans un milieu spécifique. [39]

III.6.1.2.3-Corrosion intergranulaire

Dans les alliages, sous certaines conditions de milieu, les joints de grains, plus actifs que le reste de la matrice, peuvent se corroder préférentiellement, le cristal en perdant sa cohésion finit par se désagréger. [40]



Figure III-3- corrosion intergranulaire sur une corde de longeron d'aile d'avion

III.6.1.2.4-Corrosion sélective

Elle peut se produire avec les alliages formés de métaux dont la sensibilité à la corrosion est très différente. Le métal le plus électropositif étant corrodé. [40]

III.6.1.2.5-Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bi-métallique résulte de l'association électrique de deux métaux d'oxydabilité très différente. Le métal le plus facilement oxydable étant l'anode, alors que l'autre est la cathode sur lequel l'oxydant contenu dans le milieu agressif se réduit. [38]

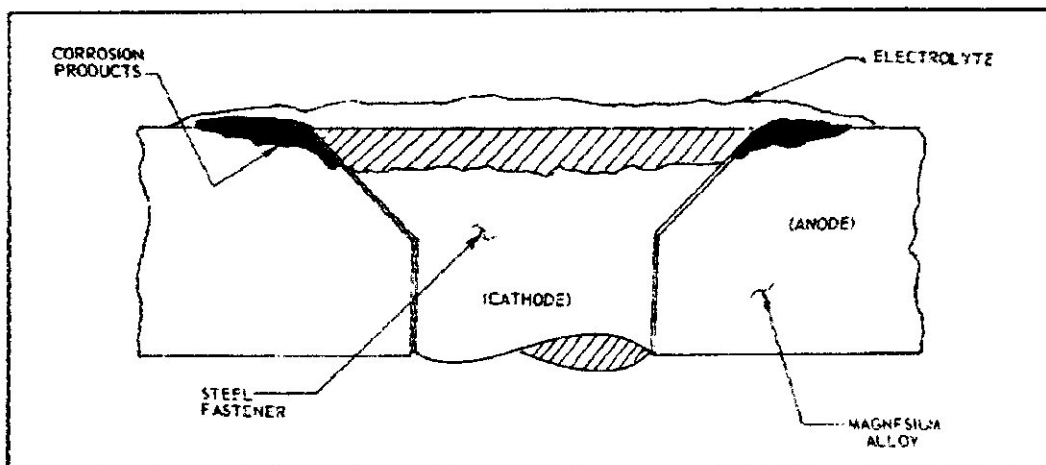


Figure III-4-Corrosion galvanique

III.6.1.2.6-Corrosion caverneuse

Elle se manifeste souvent dans la cavité et recoins des structures métalliques, qui retiennent et accumulent de l'eau rendue conductrice par le dépôt de sels. La meilleure lutte contre cette forme de corrosion consiste à éliminer les interstices de construction. [37]

III.6.1.2.7-Corrosion biologique

La fixation des bactéries sur les alliages en modifiant les propriétés du milieu peut avoir pour effet de produire des conditions propices à une accélération de la vitesse de corrosion (bactérie sulfato- réductrices en milieu anaérobie, et piqûres des aciers inoxydables en milieu aérobie). [40]

III.6.1.2.8-Corrosion par usure, et par contrainte mécanique

-La corrosion par usure mécanique est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique

-La corrosion par contrainte mécanique peut se définir comme un processus de développement de fissures importantes, sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. [41]

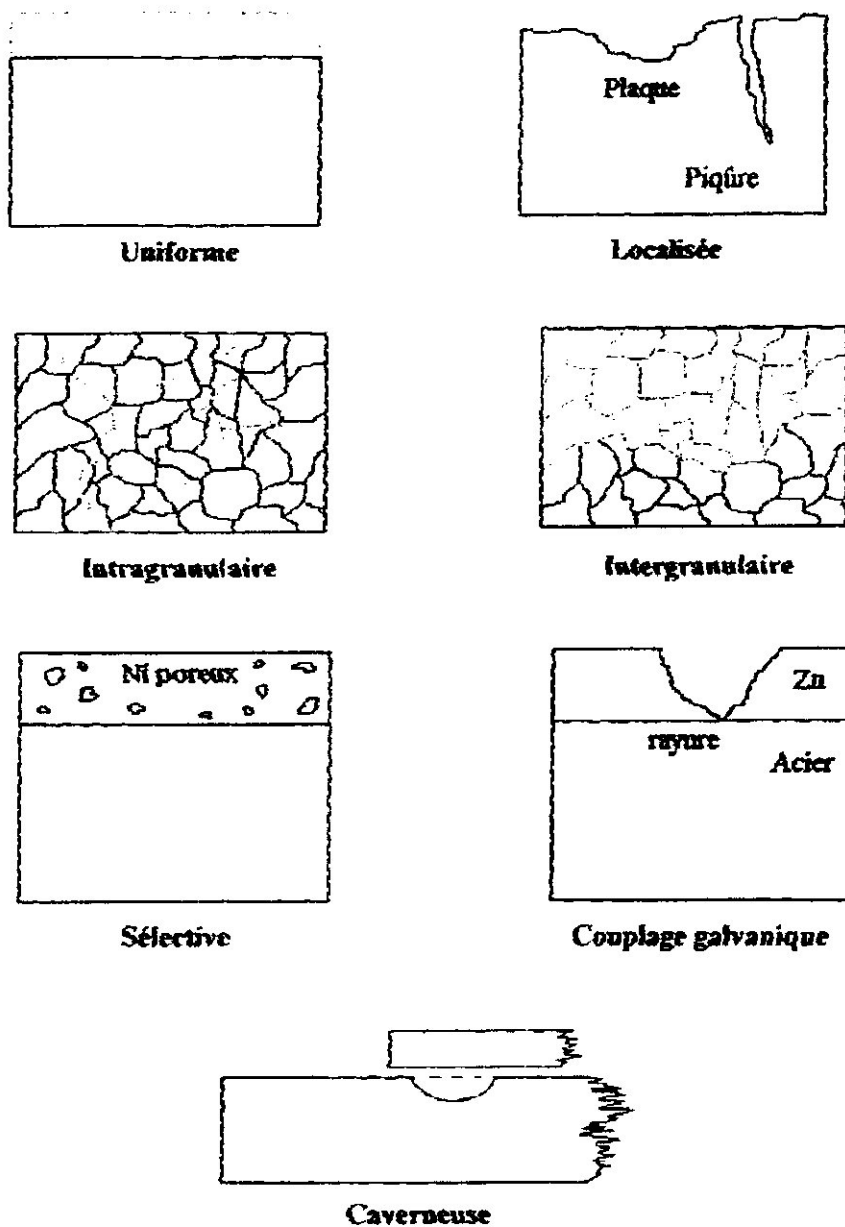


Figure III-5-Représentation schématique des différentes formes de corrosion : [42]

III.6.2-Selon le mécanisme

On distingue

III.6.2.1-La corrosion chimique des métaux

C'est la destruction spontanée soumise aux lois qui régissent l'évaluation des réactions chimiques hétérogènes classiques. La destruction d'une surface exposée à l'action de gaz agressifs, aux températures élevées excluant la condensation de l'humidité, ainsi leur dissolution au contact de milieux organiques non conducteurs de courant se classent parmi les phénomènes de corrosion chimique. [43]

III.6.2.2-La corrosion biochimique ou bio corrosion

La corrosion biochimique est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. La bio corrosion se superpose généralement à d'autres types de corrosion. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnantes et certains produits organiques. [43]

III.6.2.3-La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est plus fréquente que les autres formes d'attaque corrosive et elle est la plus dangereuse pour les métaux. Elle peut intervenir dans une atmosphère gazeuse, lorsqu'une condensation d'humidité peut se produire sur la surface du métal (corrosion atmosphérique), dans les sols (corrosion au sol), dans les solutions (corrosion par liquide). La corrosion électrochimique obéit aux lois de cinétique électrochimique, sa vitesse peut être déterminée à partir de la loi de Faraday. [44]

Cette corrosion se produise lorsqu'elle existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique

III.7-Vitesse de corrosion

Différente expressions de la vitesse de corrosion

- > En perte de masse : $mg \cdot dm^{-2} \cdot j^{-1}$
- > En perte d'épaisseur $mm \cdot an^{-1}$
- > En densité e courant $A \cdot cm^{-2}$

Ou bien ipy : pouces par an
mpy : millième de pouce par an

Le tableau suivant illustre une classification de la tenue en corrosion selon la vitesse de corrosion

Vitesse de corrosion	Tenue
< 0,002 ipy <0,05 mm/an	Excellente
0,002 à 0,005 ipy 0,05 à 0,130 mm/an	Bonne
0,005 à 0,05 ipy 0,130 à 1,25 mm/an	Satisfaisante
>0,05 ipy >1,25 mm/an	Non satisfaisante

Tableau-III-2-classification de tenue en corrosion selon sa vitesse

La vitesse de corrosion dépend essentiellement du courant de corrosion I_{corr} qui s'établit entre les deux réactions.

I_{corr} pour un métal au contact d'un électrolyte particulier, renseigne sur la cinétique de la corrosion .elle peut s'estimer grâce au tracé des courbes I-E et leur exploitation par la méthode de Tafel. [45]

La vitesse de corrosion est donnée par la formule suivante [16]

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}}{nFA} \tag{III-1}$$

Ou par la loi de faraday [16]

$$m = \frac{M \cdot I_{corr} \cdot t}{nF} \tag{III-2}$$

Avec : $m = \rho \cdot s \cdot e$ et $I_{corr} = i_{corr} \cdot S$

Donc $V_{corr} = e/t$

D'après on a

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr}}{\rho nF} \tag{III-3}$$

m : masse du métal corrodé pendant le temps t

M : masse molaire du métal

S : surface de l'échantillon

e : épaisseur de l'échantillon

ρ : masse volumique du métal

-Les facteurs influençant la vitesse de corrosion

Parmi les facteurs qui interviennent lors d'un phénomène de corrosion, on cite les facteurs suivants :

Le pouvoir oxydant du milieu agressif : Plus ce pouvoir est élevé plus le métal est susceptible de se corroder rapidement.

L'influence de la surface du site cathodique : la vitesse de corrosion varie dans le même sens que le rapport des surfaces cathode/anode.

L'influence de la nature de la cathode : la nature de la cathode influe sur la vitesse de corrosion. (Changement de type de corrosion)

L'influence de l'agitation du milieu agressif plus l'agitation de la solution agressive est rapide plus la vitesse de corrosion est importante.

L'influence de l'association avec un métal plus corrodable : la vitesse de corrosion d'un métal peut être diminuée, voire annulée en l'associant électriquement avec un métal plus réactif, qui se corrode à sa place. On peut citer d'autres facteurs intervenant sur la vitesse de corrosion, par exemple en dehors du phénomène de passivation qui modifie la surface du métal, certains produits (inhibiteurs) additionnés au milieu agressif, sont susceptibles de ralentir la vitesse de corrosion. De même la température influe sur la vitesse de corrosion. Celle-ci est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. [37,46]

III.8-Les méthodes d'évaluation des paramètres de corrosion

Parmi les principales méthodes appliquées pour évaluer les paramètres de la corrosion, pour l'étude de l'anticorrosion et en particulier pour tester l'efficacité des revêtements et des inhibiteurs, nous citons :

III.8.1-La méthode pondérale

C'est une méthode simple basée sur la mesure de poids de l'échantillon avant et après exposition au milieu agressif. Mais ces résultats ne sont valables et efficaces qu'à la condition que l'attaque corrosive soit parfaitement uniforme. [45]

III.8.2-Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode est basée sur les mesures d'impédance en fonction de la fréquence d'un signal sinusoïdal sur imposé au potentiel. [45]

III.8.3-Les méthodes électrochimiques

A/Définition

Ces méthodes réservées, en général, à l'étude en laboratoire, consistent à obtenir, dans une solution d'électrolytes, choisie pour ses propriétés agressives voisines de celles du milieu corrosif, auquel doit être conforté le métal, une courbe de polarisation de ce métal.

L'exploitation de cette courbe soit directement, soit après transformation, donne des renseignements sur quelques caractéristiques de la corrosion.

Nous avons choisi une méthode de laboratoire, la méthode potentiostatique, qui nous a permis d'obtenir les courbes de polarisation et ainsi pouvoir accéder à la vitesse de corrosion.

B/Courbe de polarisation

Ce sont des courbes intensité-potentiel, qui intègrent les phénomènes anodiques et cathodiques par la somme algébriques des courbes élémentaires. Dans la pratique, on représente conventionnellement les courbes de polarisation dans le système d'axes

$I = f(E)$ ou $E = f(I)$ où E est le potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence et I l'intensité de courant compté positivement pour le courant anodique et négativement pour le courant cathodique, qui circulent entre l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire en platine. [43,37]

Soit une électrode $M/Ox_2, Red_1$ où M est un métal. Au potentiel d'abandon E_M (libre) l'électrode est traversée par un courant global I nul tel que :

$$I = (I_{ox1} + I_{red1}) + (I_{ox2} + I_{red2}) = 0 \quad (III-4)$$

Si on applique à l'électrode un potentiel $E \neq E_M$, les vitesses d'oxydation et de réduction deviennent différentes de l'autre, et un courant global I non nul traverse l'interface.

$$I = I_1 + I_2 \neq 0 \quad (III-5)$$

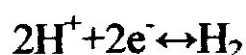
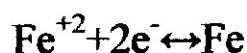
Où : I_1 : le courant traverse $M/Ox_1, Red_1$

Et I_2 : le courant traverse $M/Ox_2, Red_2$

$$\text{Avec } I_1 = I_{ox1} + I_{red1} \quad (III-6)$$

$$I_2 = I_{ox2} + I_{red2} \quad (III-7)$$

Le courant I_1 et I_2 sont calculés par l'équation de **Bülter-Völmer**, établie pour une électrode simple, en remarquant qu'à la surface de l'électrode mixte il se déroule deux réactions simples



Les deux réactions précédentes sont caractérisées par des potentiels d'équilibre E_{eq1} et E_{eq2} et par des paramètres cinétiques (I_{01} ; n_1 ; α_1 ; β_1) pour l'une et (I_{02} ; n_2 ; α_2 ; β_2) pour l'autre. Lorsque on applique à une électrode un potentiel E différent de son potentiel libre et que soit E compris entre les deux potentiels d'équilibre ; celle-ci est traversée par un courant global I égal à :

$$I = I_{01} \left[\exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \right] + I_{02} \left[\exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \right] \quad (III-8)$$

Avec $\eta_1 = E - E_{th1}$ (III-9)

$\eta_2 = E - E_{th2}$ (III-10)

L'équation (III-8) représente l'équation générale de polarisation d'une électrode mixte, sa résolution conduit au tracé de la courbe globale de polarisation $I=f(E)$.

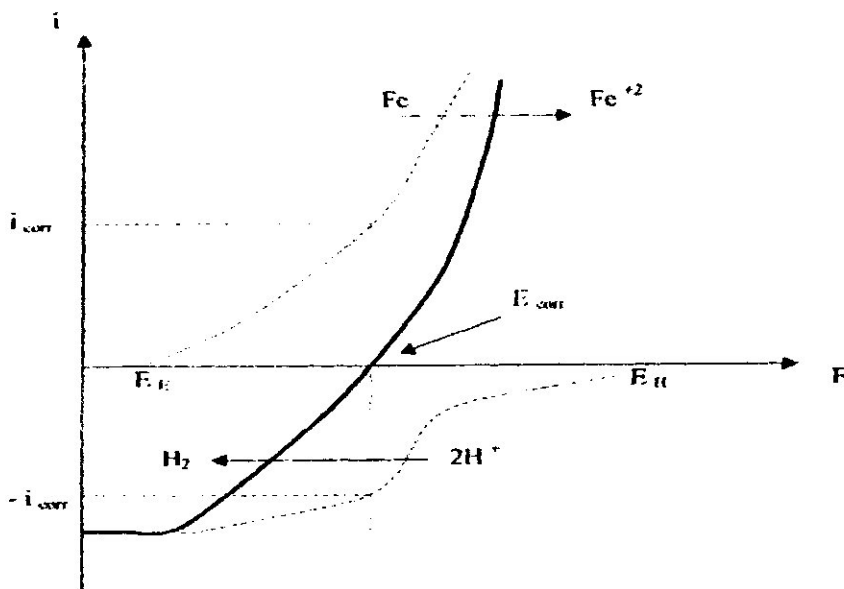


Figure III-6-Diagramme $I = f(E)$ pour le Fer

Si on fait varier, grâce au POTENTIOSTAT, le potentiel appliqué au métal étudié de façon séparée, on obtiendra les courbes élémentaires, et si on le fait par contre de façon continue depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique on obtient une courbe globale

$I = f(E)$ ou $E = f(I)$.

C/Définition de E_{corr} et I_{corr}

A l'état stationnaire, $E = E_{\text{corr}}$ et $I = 0$, le courant d'oxydation du Fer devient égal au courant de réduction du proton, l'électrode Fe / H^+ est dans un état stationnaire, caractérisant

- un potentiel libre constant appelé potentiel de corrosion E_{corr}
- Un courant constant, appelé courant de corrosion I_{corr} , valeur commune des courants d'oxydation et de réduction.

• Pour une telle électrode on ne parle plus de surtension η , mais on parle de polarisation π qui est définie par:

$$\pi = E - E_{\text{corr}} \quad (\text{III-11})$$

π : Polarisation d'une électrode mixte

E : Potentiel appliqué à une électrode mixte.

E_{CORR} : Potentiel mixte

La courbe $\pi = f(\text{Log } I)$ est une droite pour $|\eta \Rightarrow \infty|$; l'extrapolation à $\eta = 0$ c. a. d

$E = E_{\text{corr}}$ nous donne la valeur de $\text{Log } I_{\text{corr}}$ voir figure (Tafel)

Le point de concours C (voir paragraphe III.8.3.2) représente plus précisément le point pour lequel la demande électronique nécessaire à la réduction de l'oxydant est exactement satisfaite pour la corrosion du métal [47]. Ce point de concours C permet d'accéder aux caractéristiques de la corrosion

(E_{corr} et I_{corr})

Les pentes des droites de Tafel conduisent au coefficient de transfert α et β (anodique et cathodique).

III.8.3.1-Droite de TAFEL

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation, dont le principe est donné à la figure (III-7-).

L'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion donne le courant de corrosion I_{corr} . Cette méthode n'est applicable que si les conditions suivantes sont vérifiées :

- Produits de corrosion sous forme d'ions dissous.
- Mécanisme réactionnel indépendant du potentiel.
- Absence d'effet dû au transport de masse.
- Effets ohmiques négligeables.

L'équation ((III-8)) devienne après l'approximation de TAFEL (voir annexe A)

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \pi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \pi}{RT}\right) \right] \quad (III-12)$$

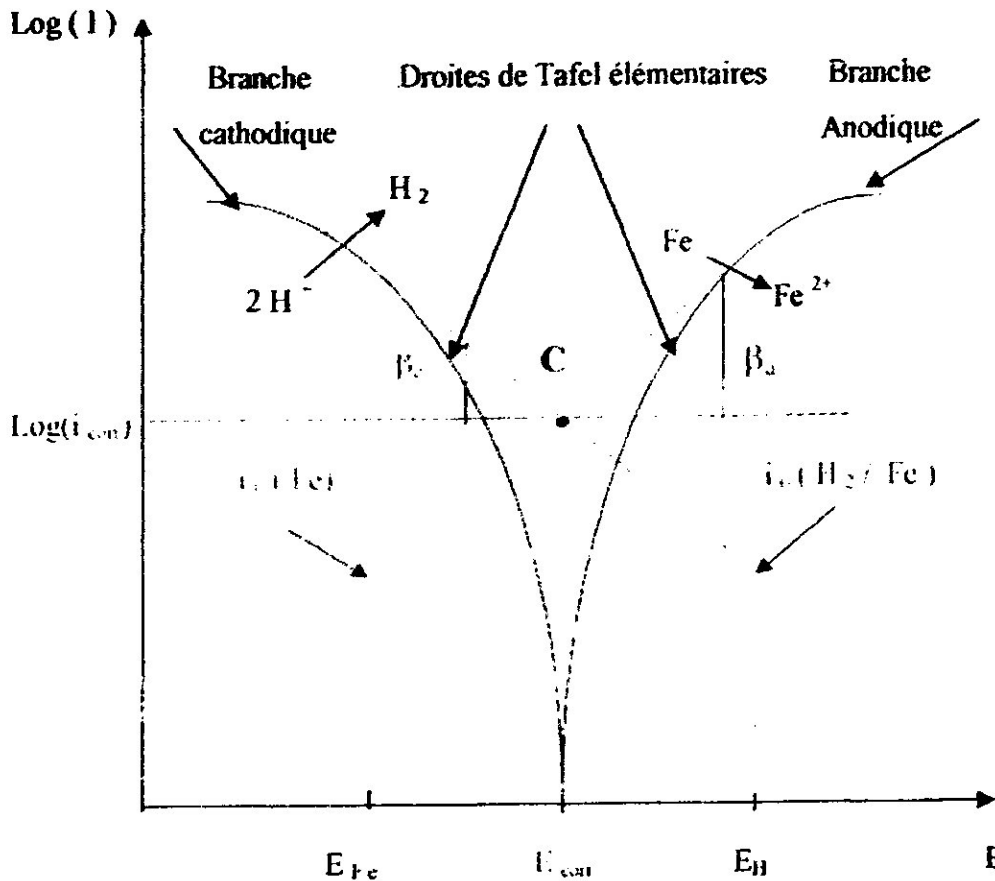


Figure III-7-Droite de TAFEL Pour la détermination du potentiel et du Courant de corrosion

III.8.3.2-La résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation s'obtient par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion. Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié.

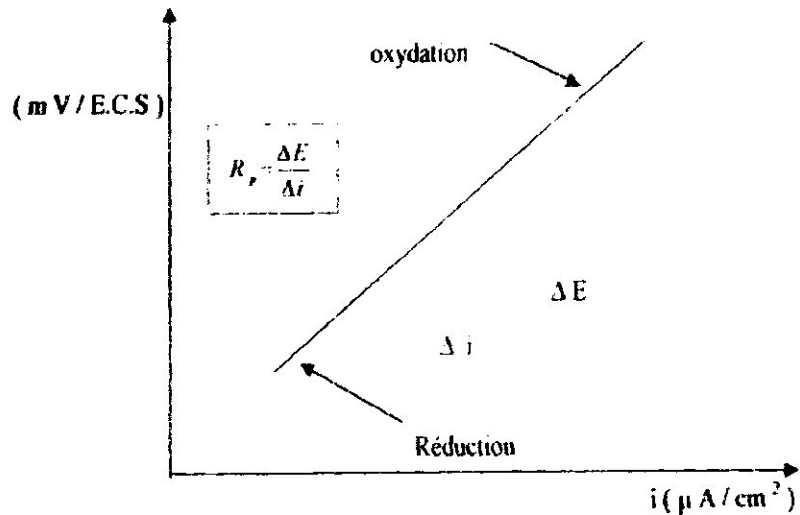


Figure III-8-tracé de la courbe de R_p

Cette méthode consiste à mesurer la pente de la droite intensité - potentiel, au potentiel de corrosion ; cette pente a les dimensions d'une résistance, d'où son nom résistance de polarisation. Le balayage en potentiel des courbes anodique et cathodique est de très faible amplitude (quelques millivolts) autour du potentiel de corrosion, conduit au courant I résultant.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \tag{III-13}$$

Dans le cas d'une cinétique de transfert de charge, la relation de **Bütler-Völmer** appliquée à un problème de corrosion, peut s'écrire en fonction de β_a et β_c

$$I = I_{corr} \left[\exp \left(2.3 \left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) \right) + \exp \left(2.3 \left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right) \right] \tag{III-14}$$

Avec $\beta_a = 2.3 \frac{RT}{\alpha nF}$ (III-15)

Et

$$\beta_c = -2.3 \frac{RT}{\beta nF} \tag{III-16}$$

β_a et β_c : pentes de TAFEL anodique et cathodique.

Au voisinage du potentiel de corrosion un développement limité au premier degré de l'équation (III-14)

aboutit à la relation de Stern et Geary [31]

Soit :

$$I = I_{corr} \left[2.3 \left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) - 2.3 \left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right] \quad (\text{III-17})$$

$$\frac{dI}{dE} = 2,3 \times I_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \quad (\text{III-18})$$

D'où

$$\frac{dI}{dE} = \frac{1}{2,3 \times I_{corr}} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (\text{III-19})$$

dE/dI correspond à la pente de la courbe $I - E$ et c'est la résistance d'activation, et elle est assimilée à la résistance de polarisation R_p

• Si on considère le rapport $\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$ comme constant pour un couple donné

métal / solution, on voit que R_p varie en sens inverse de I_{corr} .

Enfin on peut écrire la relation de Stern et Geary sous la forme :

$$I_{corr} \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{R_p} \quad (\text{III-20})$$

• Pour les systèmes ayant une couche poreuse au niveau de l'interface, la méthode de R_p pour la détermination du courant de corrosion demeure applicable si la porosité est suffisante, et les réactions à l'intérieur de la couche sont négligeables.

En revanche, en présence d'une couche protectrice relativement étanche, cette méthode n'est pas applicable [31]

III.9-Méthodes de mesure des potentiels de corrosion

III.9.1-Essai à potentiel constant

Au moyen du Potentiostat, l'échantillon testé est maintenu à un potentiel déterminé et constant pendant toute l'expérience.

Le courant est enregistré en fonction du temps et la vitesse de corrosion dans ce cas est précise et se prête particulièrement à la prévision de la corrosion sur les pièces protégées anodiquement.

III.9.2-Essai à différentes valeurs de potentiel

Il est possible d'obtenir une courbe I - E donnant un profil global de la vitesse de corrosion. Le balayage de potentiel est généralement réalisé dans le sens anodique et cathodique. Lorsque le potentiel varie et que le courant est mesuré uniquement lorsque la stabilité est obtenue, la méthode est dite *potentiostatique*. Lorsque le potentiel balayé de façon continue, avec une vitesse déterminée, et que le courant est enregistré simultanément sans attendre l'équilibre, la méthode est dite *potentiocinetique*

III.10-Variation du potentiel en fonction du temps

Lorsqu'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre. [34]

D'autre part, l'interface métal - solution peut être modifiée par la formation d'un produit de corrosion insoluble, les courbes *potentiel - temps* peuvent présenter différents aspects -Le potentiel devient de plus en plus noble.

Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur - **courbe (a)** -

• Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif il y a attaque continue du métal - **courbe (b)** -

• Le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers les valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation - **courbe (c)** -

• Le potentiel devient d'abord 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 alors mis à nu - **courbe (d)**.

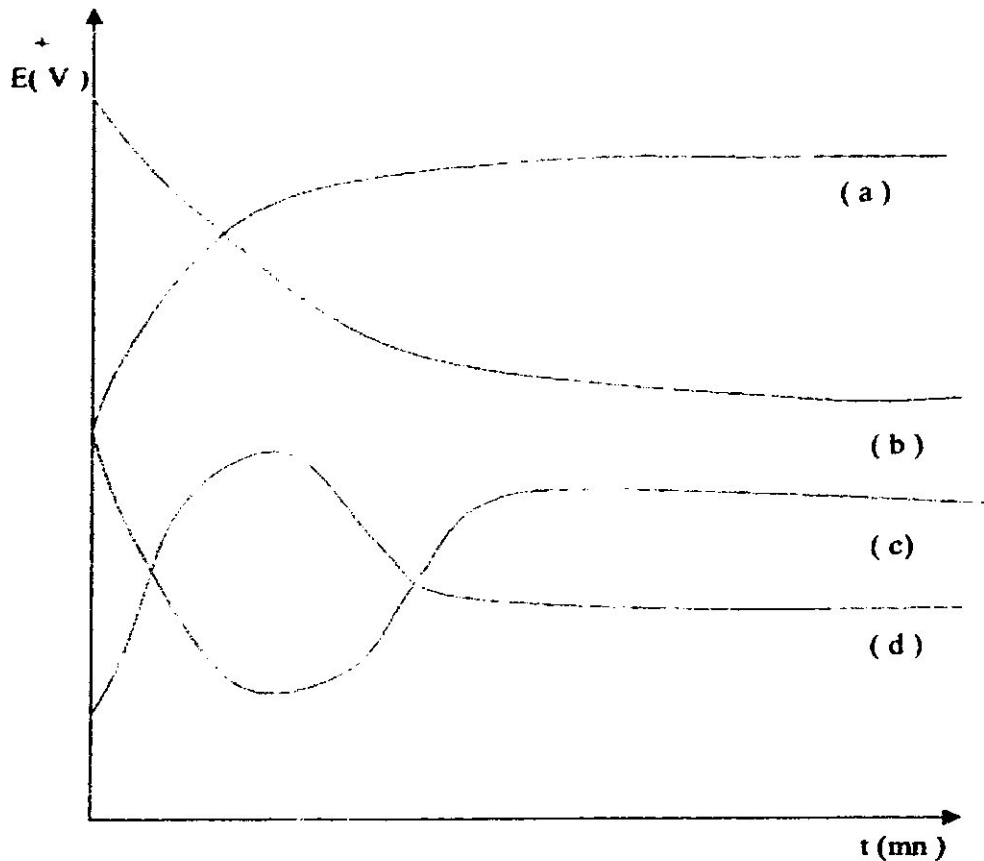


Figure III-9-Principales formes des courbes potentiel – temps

III.11-La protection contre la corrosion

III.11.1- Etude du problème et importance économique

Les problèmes de corrosion dans l'ingénierie aéronautique et la fabrication chimique, peuvent être considérables. Ces problèmes peuvent être dus au produit métallique lui même, au mode de contact métal / milieu, état de surface, forme de la pièce, état de contrainte de cette pièce et mode d'immersion.

Les pertes économiques et en matériels qui peuvent être attribuées à la corrosion sont très importantes. Pour ne citer que quelques chiffres, mentionnons que les pertes financières annuelles produites par la corrosion s'élevaient à 12 milliards de dollars par an au Canada en 1989, qu'elles atteignaient 1365 milliards de livres en Grande Bretagne et 19 milliards de marks pour l'Allemagne [48]. Des sources plus récentes indiquent que les pertes financières

liées à la corrosion représentent un pourcentage annuel moyen de 3.5 % du (P. N.B)
Pour les principaux pays industrialisés, ces pertes sont de 2.5 du P.N.B en France et en
Allemagne, de 4 aux états unis et de 3.5 en Angleterre [49].

L'ensemble des estimations relevées dans la littérature confirme les chiffres cités par
G.WRANGLER selon lesquels le coût annuel de la corrosion serait de 50 à 100 dollars par
habitant dans les pays les plus développés [50].

Sans oublier les pertes humaines suite à des accidents d'avion, des ruptures de ponts,
d'éclatement de conduites de gaz et d'eau, etc...

De tels exemples et dans tous les cas, du fait des pertes de vies humaines, les dégâts
ne sont plus seulement chiffrables en terme de millions de francs ou en dollars.

III.11.2-Moyen de lutte contre la corrosion

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes
de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection
doit être soigneusement analysé.

Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion.

- Protection par revêtements

- Revêtements non métalliques:

- Peintures.
- Matières plastiques.

- Revêtements métalliques

- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse.
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.

- Protection électrochimique

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

- Protection par inhibition

- Les inhibiteurs organiques.
- Les inhibiteurs minéraux.

III.11.3- Les inhibiteurs de corrosion

III.11.3.1-Définition d'un inhibiteur de corrosion

On appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui, ajoutée en très petite quantité dans le réactif corrosif, permet de diminuer ou d'annuler son agressivité vis à vis du métal. Elle ne modifie pratiquement pas la nature physico- chimique du milieu corrosif. [51]

III.11.3.2-Conditions d'utilisation et fonctions essentielles

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection, soit comme protection permanente ou temporaire. Il peut être combiné à un autre moyen de protection pour une haute résistance à la corrosion par addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [51,52]

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico- chimiques en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis à vis des oxydants.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non -toxicité.

III.11.3.3-Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- L'industrie du pétrole : forage ; extraction; raffinage; stockage et transport.
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires ; eaux de procédés industriels ; eaux de chaudières).
- La protection temporaire des métaux que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.
- L'industrie des peintures sur les métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

III.11.4-Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Il est cependant nécessaire de respecter le rapport entre la surface du métal, le volume du réactif et la concentration de l'inhibiteur. [53, 54]

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur; parmi ces méthodes on peut citer:

III.11.4.1-Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (cathodique - anodique) ou mixte suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

III.11.4.2-Tracé des courbes stationnaires intensités - potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, en surface de l'électrode.

Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi logarithmiques $E = f(\text{Log } I)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (Droites de Tafel); il faut toutefois se rappeler que:

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel ; etc...
- Le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, si l'absorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion.

III.11.4.3-Mesure de la résistance de polarisation

Cette mesure peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur.

III.12-Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques

III.12.1- Introduction

La nature électrochimique de la matière est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules. Ainsi la « dissolution » d'un métal dans une solution n'est pas un processus physique unique de dispersion dans un solvant, mais l'ensemble de deux réactions électrochimiques.

III.12.2- Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte

Si on plonge un métal M dans un électrolyte, des ions M^{n+} vont passer en solution, tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives [37]



•En électrochimie on appelle par définition :

Courant anodique : un courant circulant dans le sens : Métal \rightarrow Solution

Courant cathodique : un courant circulant dans le sens : solution \rightarrow Métal

•Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, les réactions cathodiques à des réductions

III.12.2.1- potentiel d'une électrode

III.12.2.1.1- Potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels, il est caractéristique du métal. Un métal M possède une énergie propre μ , appelée potentiel chimique (j / mole) (voir annexe B). Si le métal est en équilibre avec une solution de l'un de ses sels :



III.12.2.1.2-Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. L'existence d'une substance oxydante dans l'électrolyte est nécessaire pour qu'un métal se corrode. Cette espèce chimique doit avoir un potentiel d'équilibre plus élevé que celui du métal $E_{eq k} > E_{eq a}$

Le potentiel de corrosion s'établit de manière à satisfaire la relation : $I_a = |I_k|$

Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, nature, concentration et température du réactif, ainsi que l'état de surface du métal. Ici la nature de l'interface M / S varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif. Etant un

potentiel expérimental, le potentiel de dissolution prend en compte les facteurs thermodynamiques et cinétiques, il permet de jauger l'aptitude d'un métal à la corrosion. Plus son potentiel de dissolution est bas, plus la corrosion est aisée. [56]

III.12.2.2- Mesure des potentiels de dissolution

La mesure de ce potentiel s'effectue dans un milieu déterminé à une température donnée, grâce à un potentiostat - galvanostat fonctionnant en potentiostat auquel sont branchées trois électrodes. (Voir figure -10 -). [37]

L'électrode de travail (E .T) constituée par le métal concerné, fixée sur un porte échantillon en polyéthylène, ou en Téflon pour le protéger contre toute agression extérieure ne laissant apparaître qu'une surface plane de ce métal, le tout est reliée à un fil électrique permettant le passage du courant à l'(E .T).

L'électrode de référence (E .R), souvent une électrode au calomel saturée (E .S .C) ($\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 / \text{KCl}$); l'extrémité inférieure de cette électrode doit être installée à proximité de la surface active de l'électrode de travail, cela permet de minimiser la chute ohmique qui entache d'erreur la mesure du potentiel d'électrode. Donc elle sert de référence pour le potentiel de dissolution.

La contre électrode (C .E) qui est une électrode de platine, utilisé pour fermer le circuit électrique de l'(E .T), et pour drainer la majeure partie du courant traversant le circuit, lorsque l'(E .T) est soumise à une surtension.

Il est important de noter que la distance qui sépare ces trois électrodes doit rester constante, pour avoir des résultats reproductibles.

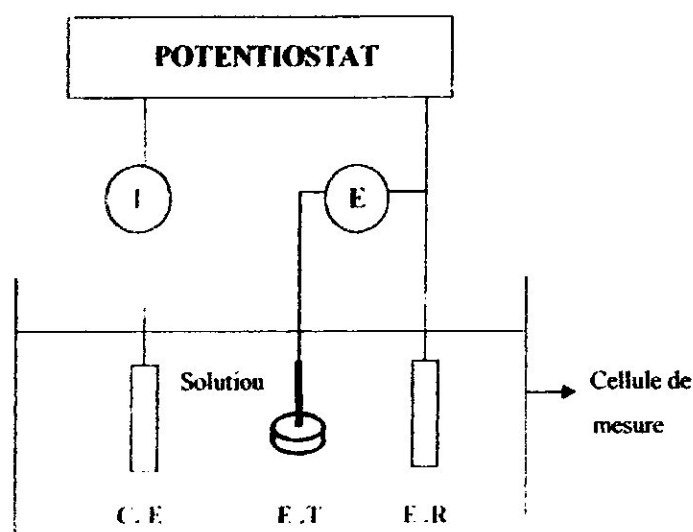


Figure III-10- Dispositif pour tracer les courbes de polarisation expérimentale (Potentiostat)

III.13-Entretien préventif de corrosion dans l'aéronautique

III.13.1-Empêchement

La prévention de corrosion de la structure d'avion dépend d'un plan complet d'empêchement, mis en application dès le début de fonctionnement d'un avion, qui inclut :

(1) personnel qualifié dans :

(i) Techniques d'identification de corrosion ;

(ii) Détection, nettoyage, et traitement de corrosion

(iii) Lubrification et conservation de structure et de composants d'avion.

(2) inspection pour la corrosion sur une base programmée.

(3) inspection, lubrification, et conservation complète à intervalles prescrits.

Les intervalles suggérés basés sur l'environnement de fonctionnement sont :

(i) zones douces -- tous les 90 jours ;

(ii) Zones modérées -- tous les 45 jours ;

(iii) Zones graves -- tous les 15 jours.

(4) traitement prompt de corrosion après détection.

(5) disque précis gardant et rapportant des insuffisances de matériel ou de conception au fabricant et au FAA.

(6) utilisation des matériaux appropriés, de l'équipement, et des publications techniques.

(7) entretien des systèmes de base de finition.

(8) Les mastics, des débris divers, ou des inhibiteurs de corrosion ne devraient pas bloquer des chemins de drain.

(9) remplaçant les garnitures détériorées ou endommagées et les mastics (type non-corrosif) pour éviter l'intrusion et l'occlusion de l'eau qui mène à la corrosion.

(10) réduisant au minimum l'exposition de l'avion aux environnements défavorables.

III.13.2-Nettoyage

Les procédures de nettoyage suivantes sont recommandées :

(i) Enlever / débranchement indisposent le courant électrique ;

(ii) le personnel de lavage d'avion devrait porter les protectrices (gants, lunettes, tablier, etc..);

(iii) Protéger contre l'intrusion composée de l'eau / nettoyage (portes étroites, ouvertures, passages de couverture, ouvertures statiques Pitot, roues de couverture, etc...);

(vi) Lubrifier selon le manuel applicable d'entretien ;

- (vii) Employer le jet pas un courant d'eau pendant le lavage d'avion ;
- (vii) Ne pas utiliser les garnitures de nettoyage abrasives ;

III.13.3-Conservation

L'application de jour en jour des composés préventifs de corrosion est employée pour protéger des pièces et des composants d'avion en métal. Ils fonctionnent en empêchant les matériaux corrosifs d'entrer en contact avec et de corroder les surfaces nues en métal. Plusieurs de ces composés peuvent également déplacer l'eau et d'autres contaminants des surfaces à protéger. Certains fournissent également la lubrification aussi bien que la protection de corrosion. Les composés préventifs de corrosion changent dans l'aspect et l'uniformité des types épais et noirs pour allumer des huiles. Les composés plus épais assurent la meilleure protection de corrosion, durent plus longtemps, et sont plus difficiles à enlever. Les matériaux plus minces fournissent une certaine lubrification et ne fendent pas, n'ébrèchent pas, mais doivent être enlevés et remplacés régulièrement pour assurer la protection continue.

III.13.4-traitement extérieur

(1) une étape importante dans le procédé de commande de corrosion est le traitement extérieur du métal avec un produit chimique prescrit pour former un film protecteur. Les traitements extérieurs chimiques correctement appliqués fournissent la résistance à la corrosion au métal et améliorent l'adhérence des peintures plus tard appliquées. Ceux-ci apprêtent des traitements, également connus sous le nom de passivations chimiques, passivations de chromate, films chimiques, ou les prétraitements, sont les solutions acides aqueuses des composés inorganiques actifs qui convertissent des surfaces d'aluminium ou de magnésium en film résistant de corrosion.

- (i) Les matériaux chimiques de conversion d'alliages d'aluminium et d'aluminium
- (ii) Les matériaux chimiques de conversion d'alliage de magnésium.
- (iii) Des métaux ferreux, le traitement d'acier inoxydable et titanique avant la peinture sont limités au déplacement et au nettoyage de corrosion.

(2) la surface devrait être préparée pour l'application des passivations chimiques.

- (i) Faire varier le pas des bords de la peinture le long du bord de la transition de secteurs qui ont été chimiquement dépouillés avant du prétraitement et de peindre, faire de recouvrement entre les vieilles et nouvelles surfaces de peinture.
- (ii) Nettoyer le secteur avec une natte abrasive propre saturée avec de l'eau.

(iii) Rinçage avec l'eau doux. Une attention particulière devrait être donnée aux attaches et à d'autres secteurs où les résidus peuvent devenir enfermés. À ce stade, des coupures montrantes extérieures (mouillage inachevé) est habituellement souillées avec la graisse ou le pétrole, qui interféreront plus tard l'enduit, le cachetage, et la peinture de conversion.

(3) l'enduit chimique de conversion est appliqué par la brosse,

(4) rinçage immédiatement la pièce complètement par l'eau doux. Ne pas essuyer avec du chiffon ou un tissu.

(5) permettre à la surface enduite par conversion chimique de sécher un minimum de demi-heure et un maximum de 4 heures avant la peinture.

III.13.5-traitement des mastics

(1) les mastics sont les outils les plus importants pour l'empêchement de corrosion. Ils empêchent l'intrusion de l'humidité, du sel, de la poussière, et des fluides d'avion, qui peuvent mener à la corrosion étendue. Pour que les mastics soient efficaces.

(2) des mastics sont employés pour les raisons suivantes :

(i) cachetage de réservoir de carburant ;

(ii) Régions de pression ;

(iii) Cachetage de temps ;

(iv) Murs à l'épreuve du feu ;

(v) Éléments Electronique et avionique ;

(vi) Secteurs résistant à l'acide ;

(vii) Fenêtres ;

(viii) Applications à hautes températures ;

(ix) Cachetage aérodynamique.

(3) sont de nombreux matériaux d'étanchéité disponibles avec différentes propriétés et utilisation prévue. Se référer au manuel de l'avionneur pour l'information spécifique au sujet du choix du matériau d'étanchéité et de l'application appropriée. Observer l'avertissement et les attentions du fabricant en utilisant des matériaux d'étanchéité. Des matériaux d'étanchéité généralement sont divisés en deux types principaux, ceux qui exigent un adjuvant de salaison et ceux qui traitent en air.

(i) Le polysulfure et les matériaux d'étanchéité de polyuréthane comprennent la base (prépolymère) et l'accélérateur (adjuvant de salaison). Une fois complètement mélangé, le catalyseur trait la base à un solide caoutchouteux. Le traitement dépend du type de la base, du

catalyseur, de la température, et d'humidité. Un plein traitement ne peut être réalisé pour aussi longtemps que 7 jours.

(ii) Les matériaux d'étanchéité de silicone consistent généralement le composant qui traite par la réaction à l'humidité dans le ciel. Si des silicones sont appliquées trop profondément ou de façon à empêcher l'humidité d'écrire le matériel, ils peuvent ne pas traiter. En outre, beaucoup de matériaux d'étanchéité de silicone produisent l'acide acétique, qui peut mener aux problèmes graves de corrosion. Les matériaux d'étanchéité de silicone de l'utilisation sur l'avion devraient être limités à ces produits non-corrosifs conformément aux spécifications

(4) procédures d'application de mastic :

(i) suivant le déplacement de la corrosion et l'application d'un traitement extérieur chimique, la perfection indispose des surfaces, excepté le réservoir de carburant interne apprête. Si les surfaces ont été souillées après le traitement extérieur, nettoyer le secteur avec du dissolvant de nettoyage et un tissu propre. Sécher les surfaces immédiatement avec un tissu propre. Ne pas laisser le dissolvant s'évaporer la surface.

(ii) appliquer un enduit mince d'une adhérence favorisant la solution. Laisser sécher par évaporation sans toucher le secteur pour 30 minutes à 1 heure avant d'appliquer le mastic.

(iii) Le mastic est appliqué avec une brosse et lissé jusqu'à ce que l'épaisseur désirée soit atteinte.

(vi) Le mastic appliqué avec un pistolet de pulvérisation devrait être appliqué dans un modèle plein et continu.

(vii) Permettre au mastic de sécher ou traiter aux recommandations du fabricant.

(ix) Une fois requis, amorcer le mastic dès qu'il ne se sentira plus visqueux, puis manteau selon les besoins.

(5) le mastic de surface d'affleurement est appliqué entre la surface de contact de deux parts ou plus, et est le joint le plus efficace qui peut être produit.

(i) Le type démontable est pour des portes d'accès, des panneaux démontables, des plats d'inspection, des fenêtres, etc... Le mastic est normalement appliqué à la sous-structure et à un agent de démoulage appliqués sur le panneau démontable pendant le traitement de mastic.

(ii) Le type permanent est pour sceller entre les parties d'une structure qui est de manière permanente attachée ainsi qu'un haut mastic d'adhérence.

(6) le filet, ou la clôture joint est le type le plus commun trouvé sur un avion. Des joints de filet sont utilisés pour couvrir les joints structuraux ou les coutures le long des renforts, pèlent des bouts, des pleurs, des longerons, et pour sceller autour des garnitures et des attaches. Il

devrait être employé en même temps que le cachetage extérieur d'affleurement et au lieu de lui si la séquence de montage limite l'utilisation du NG du joint extérieur d'affleurement.

(7) le cachetage d'injection est employé principalement aux vides créés par les légères secousses structurales, les lacunes, et les ouvertures. Nettoyer les vides de la saleté, morceaux, bavures, graisse, et ou avant le cachetage d'injection.

(8) la méthode de cachetage d'attache dépend du type d'attache. Des attaches sont scellées pendant l'assemblage ou après assemblage. Pour sceller une attache permanente pendant l'assemblage, appliquer le mastic au vigoureux ou plonger l'attache dans le mastic, et installer l'attache tandis que le mastic est humide. Pour les attaches démontables, mettre en marche l'attache dans le vigoureux et appliquer le mastic au côté inférieur de la tête ou de la fraise d'attache. Pour sceller après assemblage, appliquer le mastic à la tête d'attache après installation.

(9) le cachetage des cellules de carburant devrait être accompli par procédures de manuel de l'entretien de l'avionneur.

III.13.6-procédures de retouche et peinture

La phase finale constitue :

(1) le premier objectif de n'importe quel système de peinture est de protéger les surfaces exposées contre la corrosion et d'autres formes de détérioration. Les utilisations opérationnelles pour des arrangements particuliers de peinture incluent :

- (i) Conditions élevées de visibilité ;
- (ii) Inscriptions d'identification ;
- (iii) Protection d'abrasion ;
- (iv) Enduits de spécialité (c.-à-d. enduits de caillebotis).

(2) le système de peinture sur l'avion se compose d'un manteau mieux habillé et d'un manteau. L'amorce favorise l'adhérence et contient des inhibiteurs de corrosion. Le manteau fournit la longévité au système de peinture, y compris la résistance de temps et de produit chimique, avec la coloration nécessaire pour des conditions opérationnelles.

(4) l'agence de protection de l'environnement, comme certaines zones locales de commande de pollution atmosphérique, a implémenté les règles qui limitent le contenu organique volatil (VOC), ou la teneur dissolvante, des peintures appliquées au matériel de soutien au sol d'avion. Il est de la responsabilité de l'utilisateur d'assurer que ces règles sont comprises et obéies.

(5) Pour la préparation finale, s'assurer que les surfaces à peindre sont exemptes de corrosion, ont été préparées et la peinture environnante ont été faites varier le pas, ont été nettoyés.

Remplacer tous les mastics de couture si nécessaire. Masquer les secteurs pour empêcher la survaporisation.

(6) pulvérisent la demande de retouche, pardessus et le total peignent :

(i) Des amorces devraient être amincies avec le diluant applicable comme exigé et recommandé par le fabricant de peinture, remuée, et appliquée dans des manteaux égaux. L'épaisseur mieux habillée change pour chaque type amorce mais généralement toute l'épaisseur de film sec est 0.6 à 0.9 mil (0.0006 à 0.0009 pouce). Permettre à l'amorce d'aérer sec avant l'application de manteau selon les recommandations du fabricant de peinture. Normalement l'application de manteau devrait se produire dans un délai de 24 heures après application mieux habillée.

(ii) Des manteaux devraient être amincis avec le diluant applicable comme exigé et recommandé par le fabricant de peinture, remuée, et appliquée dans des manteaux égaux. L'épaisseur de manteau change pour chaque manteau mais généralement toute l'épaisseur de film sec est 1.5 à 2.0 mils (0.0015 à 0.002 pouce). Permettre au manteau d'aérer sec selon les instructions du fabricant de peinture.

ALLOY	TYPE OF ATTACK TO WHICH ALLOY IS SUSCEPTIBLE	APPEARANCE OF CORROSION PRODUCT
Magnesium	Highly susceptible to pitting	White, powdery, snowlike mounds and white spots on surface
Low Alloy Steel (4000-8000 series)	Surface oxidation and pitting, surface, and intergranular	Reddish-brown oxide (rust)
Aluminum	Surface pitting, intergranular, exfoliation stress-corrosion and fatigue cracking, and fretting	White-to-grey powder
Titanium	Highly corrosion resistant; extended or repeated contact with chlorinated solvents may result in degradation of the metal's structural properties at high temperature	No visible corrosion products at low temperature. Colored surface oxides develop above 700 °F (370 °C)
Cadmium	Uniform surface corrosion; used as sacrificial plating to protect steel	From white powdery deposit to brown or black mottling of the surface
Stainless Steels (300-400 series)	Crevice corrosion; some pitting in marine environments; corrosion cracking; intergranular corrosion (300 series); surface corrosion (400 series)	Rough surface; sometimes a uniform red, brown, stain
Nickel-base (Inconel, Monel)	Generally has good corrosion resistant qualities; susceptible to pitting in sea water	Green powdery deposit
Copper-base Brass, Bronze	Surface and intergranular corrosion	Blue or blue-green powdery deposit
Chromium (Plate)	Pitting (promotes rusting of steel where pits occur in plating)	No visible corrosion products; blistering of plating due to rusting and lifting
Silver	Will tarnish in the presence of sulfur	Brown-to-black film
Gold	Highly corrosion resistant	Deposits cause darkening of reflective surfaces
Tin	Subject to whisker growth	Whisker-like deposit

Tableau III-3 de corrosion des métaux

III.14-Quelques exemples de corrosion en aéronautique

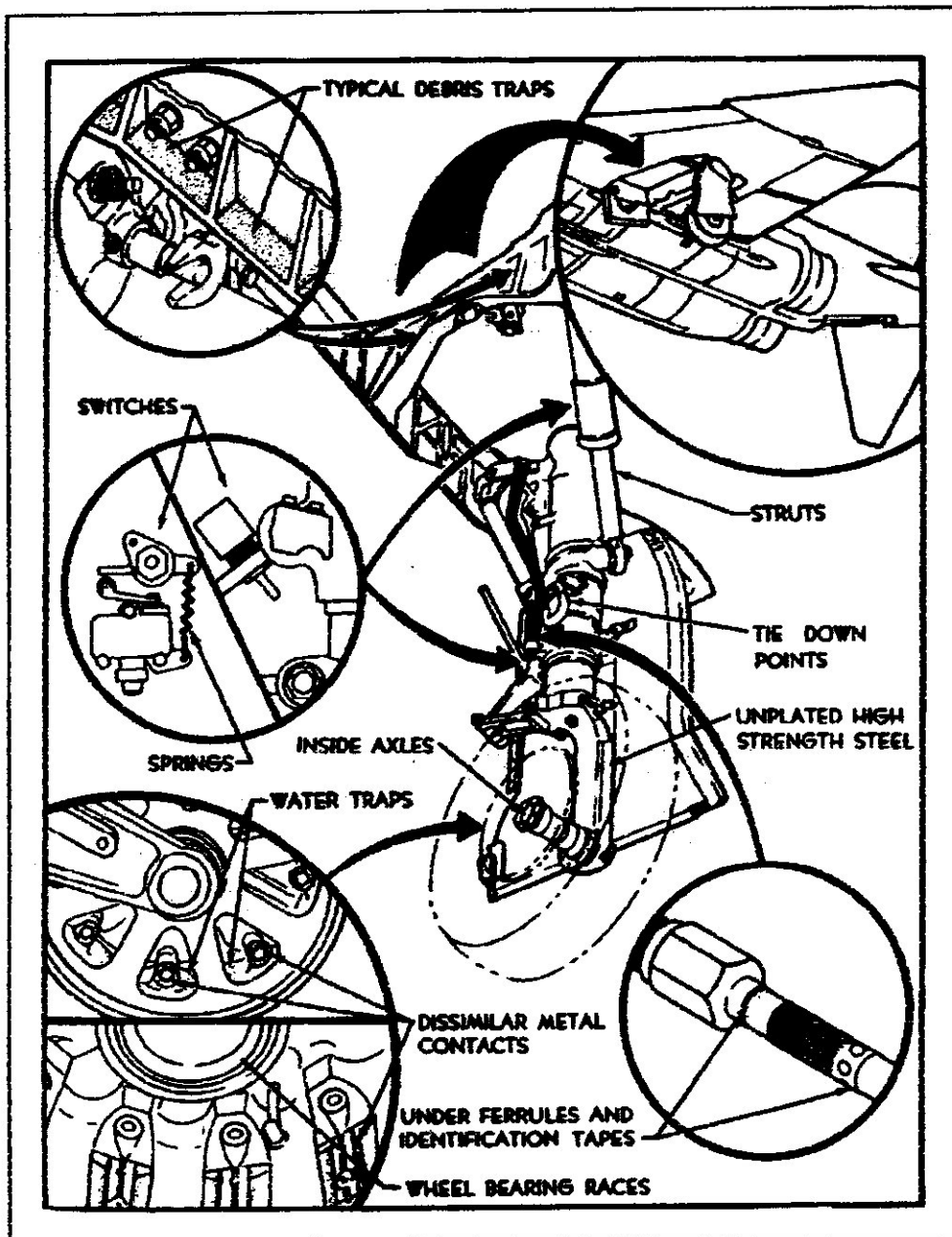


Figure III-11-point de corrosion de train d'atterrissage et de roue

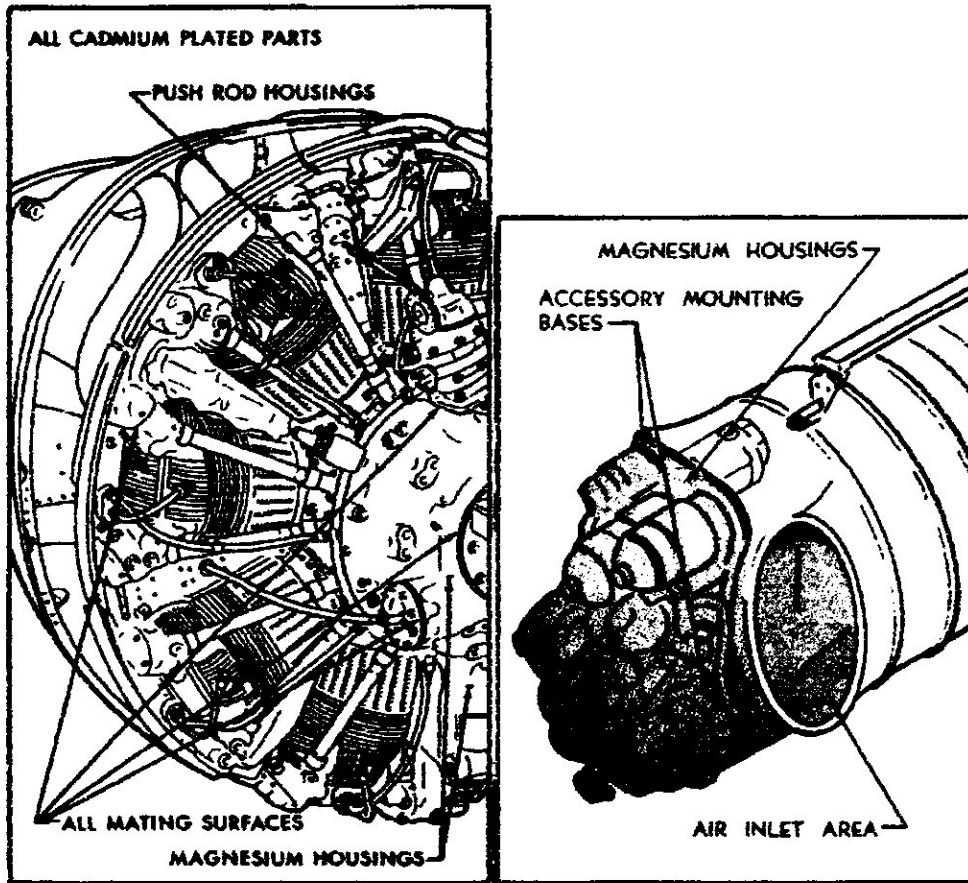


Figure III-12-

a) Echange de la corrosion dans le secteur frontal du moteur

b) Points de corrosion dans le secteur frontal Du Gicleur



Figure III-13- Corrosion derrière un composant structural sur un longeron d'aile



INTRODUCTION

Ce chapitre illustre les méthodes expérimentales utilisées, il comporte deux parties : la première partie est consacrée aux techniques d'élaboration qui englobent les définitions du broyeur planétaire (le broyeur que nous avons utilisé), et la machine de compaction.

La seconde partie traite les techniques de caractérisation de corrosion.

IV.1. Technique d'élaboration

IV.1-1-Condition d'élaboration

L'élaboration des poudres de composition (Fe_x,Co_y) a été réalisée par mécanosynthèse avec un broyeur planétaire de type RETSCH PM400. La synthèse a été effectuée par cycle de 15 min de broyage à 380 tours/minute suivi de 15 min de pause afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur des jarres. Le broyage est réalisé avec 44 billes de diamètre $D = 10\text{mm}$ dans des jarres en acier d'une capacité de 250 ml (figure IV-1) chacune sous atmosphère d'argon, le rapport entre la masse des billes et la masse de la poudre étant égale à 20. La synthèse de l'alliage (Fe_x,Co_y) a été réalisée à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs Fe et Co, Le broyage à partir de poudre d'éléments purs conduit à une solution solide Fe-Co après quelques heures.

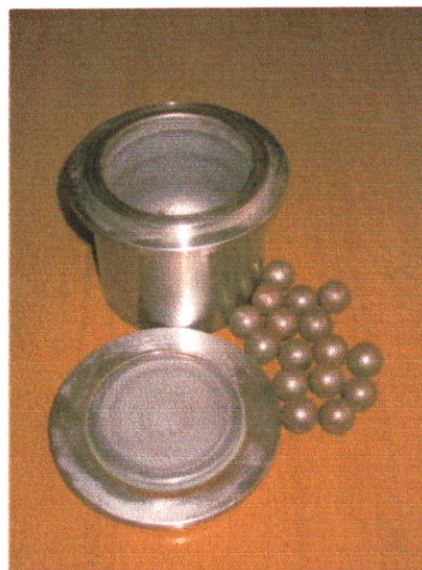


Figure IV-1 : Les jarres et les billes.

IV.1-2-Broyeur planétaire PM400

Le broyeur planétaire P4 constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose quatre jarres tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (figure IV-2). Les forces centrifuges résultant de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.

En effet l'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opération, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation, la masse, le nombre, la nature et la densité des billes et la nature des jarres.

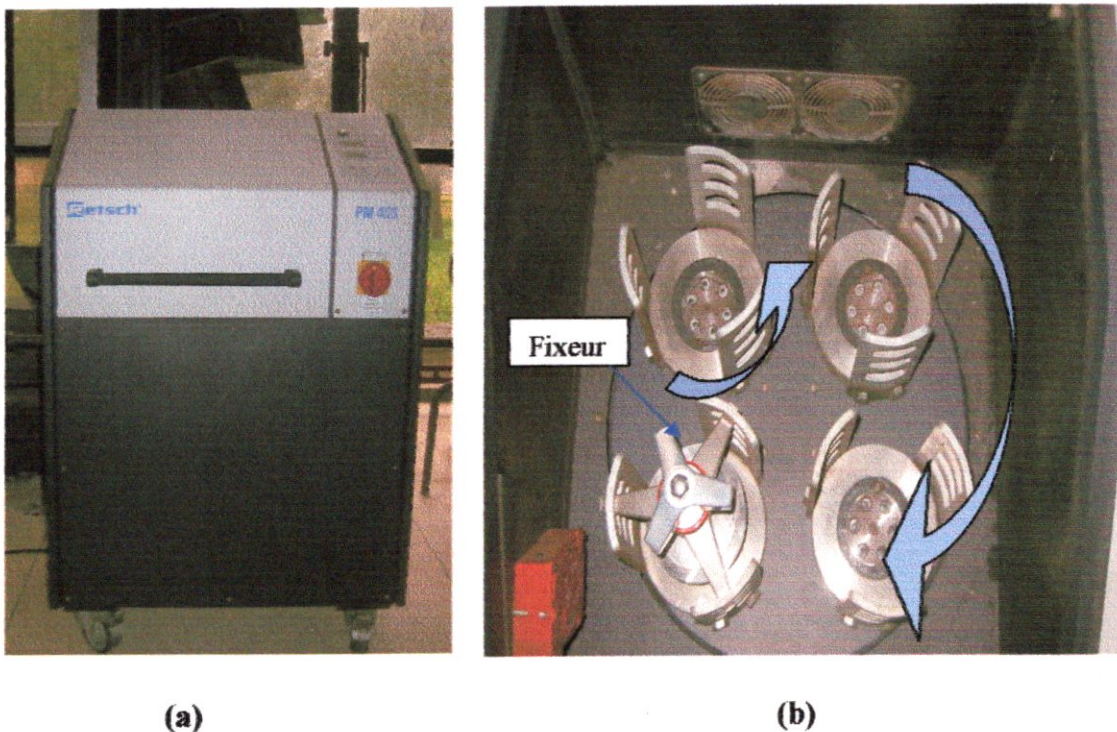


Figure IV-2 : a) broyeur planétaire RETSCH PM400,
b) Présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.

IV.1-3- Presse hydraulique

Après avoir broyé nos échantillons pour différents temps de broyage (4h, 8h, 12h, 36h, 54h), nous avons utilisé une presse hydraulique de marque CARLZEISS-JENA (figure IV-3-a) pour faire compacter la poudre élaborée sous forme de pastilles de 2g et 13mm de diamètre. Les poudres sont introduites dans une matrice en acier inoxydable, de 13mm de diamètre. Un pompage primaire permet un bon réarrangement des grains pendant le compactage (figure IV-3-b).

La pression de compaction utilisée est de 2GPa et la durée de compaction est de 90 minutes. Le choix de la pression et de la durée de compaction est optimal et approuvé par des travaux effectués antérieurement.



(a)



(b)

**Figure IV-3 : a- Presse hydraulique,
b- La pompe (création de vide au cours de compactage).**

IV.1-4-La boîte à gants

Les préparations de la charge (matériaux et billes) ont été effectuées dans une boîte à gants (figure IV-4), sous atmosphère contrôlée (argon) afin de prévenir tout risque d'oxydation des poudres pendant le broyage. Cette dernière a été concrétisée et réalisée au sein du laboratoire de science et génie de matériaux (LSGM/USTIIB).

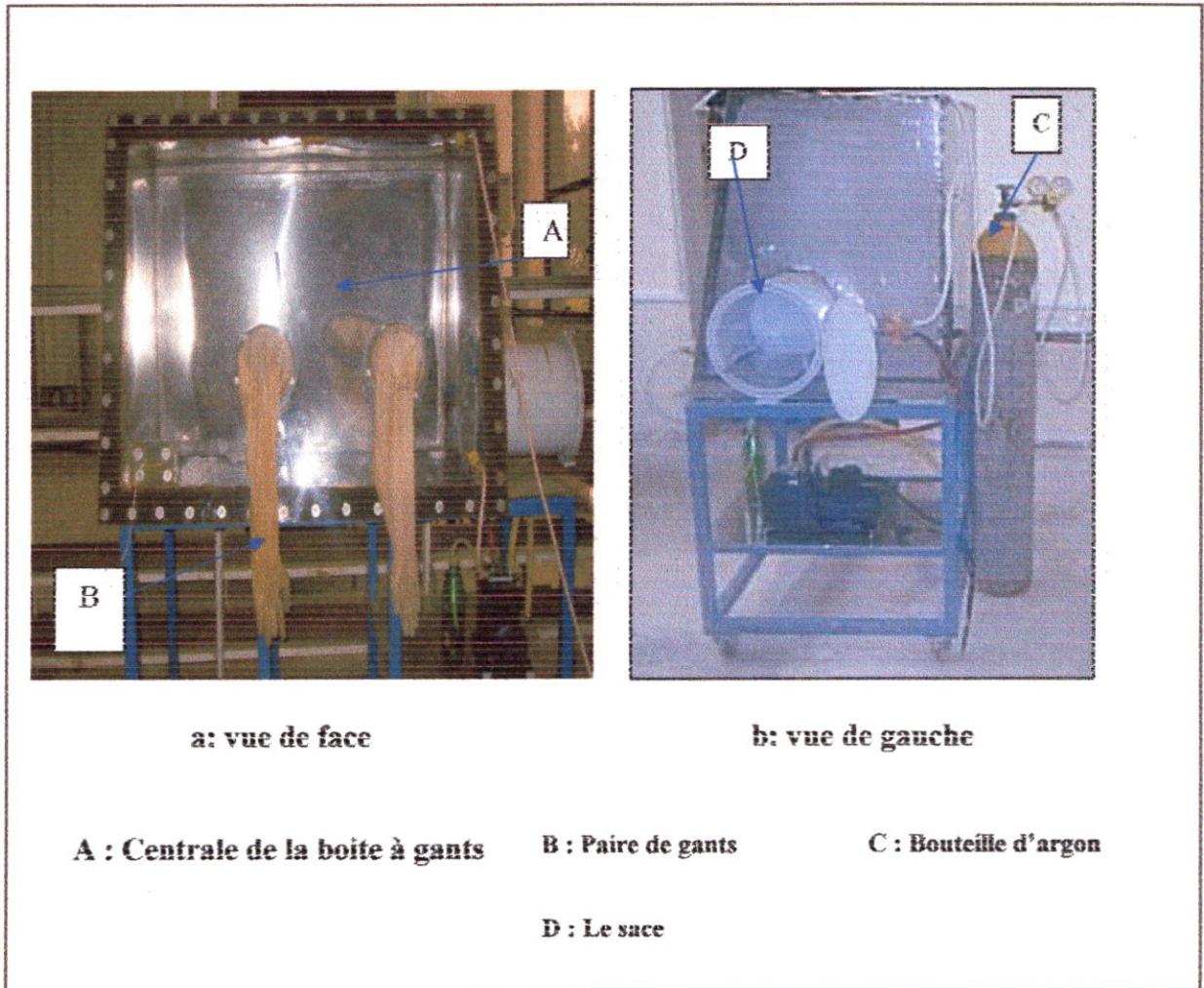


Figure IV-4 : Boîte à gants.

IV.1.5- Caractéristiques des échantillons étudiés de FeCO

1- selon la % du cobalt

échantillon	Epaisseur (mm)	Masse Fe (g)	Masse CO (g)	Diamètre (mm)
Fe ₇₅ Co ₂₅	2	1.5	0.5	13
Fe ₆₅ Co ₃₅	2	1.3	0.7	13
Fe ₆₀ Co ₄₀	2	1.2	0.8	13
Fe ₅₀ Co ₅₀	2	01	01	13
Fe ₃₅ Co ₆₅	2	0.7	1.3	13
Fe ₅ Co ₉₅	2	0.1	1.9	13

2- selon le temps de broyage :

échantillon	Epaisseur (mm)	Masse Fe (g)	Masse CO (g)	Diamètre (mm)
Fe ₆₀ Co ₄₀	2	1.2	0.8	13

Le temps de broyage varie de : 0 heures, 4 heures, 12 heures, 36 heures et 54 heures.

IV.2- Technique d'étude de la corrosion

IV.2.1- Essai de corrosion électrochimique

La série électrochimique classant les éléments par ordre de potentiel relativement à une électrode standard à hydrogène, est remplacée, dans le domaine de la corrosion, par la série galvanique. Dans la série galvanique, les éléments sont classés selon le potentiel développé dans une solution relativement à une électrode de référence, généralement l'électrode au calomel saturé (ECS). La solution utilisée pour la série galvanique pratique est de l'eau de mer en circulation ; cependant, comme le potentiel développé est fonction de la solution, la série galvanique peut être développée pour différentes solutions. Le potentiel qu'une électrode développe relativement à une électrode de référence dans une solution est fonction des conditions de surface du métal et de la composition de la solution; on le désigne par « potentiel de corrosion » ou « potentiel en circuit ouvert ». C'est ce potentiel et l'effet des variations de potentiel qui sont importants pour les techniques électrochimiques décrites ci-après. Plusieurs techniques électrochimiques sont utiles aux études de corrosion. Boycotte Essais de Matériaux offre entre autres les courbes de polarisation potentiocinétique et les mesures de polarisation linéaire.

IV.2.2. Potentiel d'une électrode

a/Objectifs

- Acquérir une base pratique de mesure du potentiel de corrosion
- Mettre en évidence l'effet des conditions d'oxydation sur le potentiel de corrosion et sur le comportement à la corrosion
- Mesurer des courbes de polarisation potentiostatique avec un Potentiostat piloté par ordinateur (voir figure IV-5)

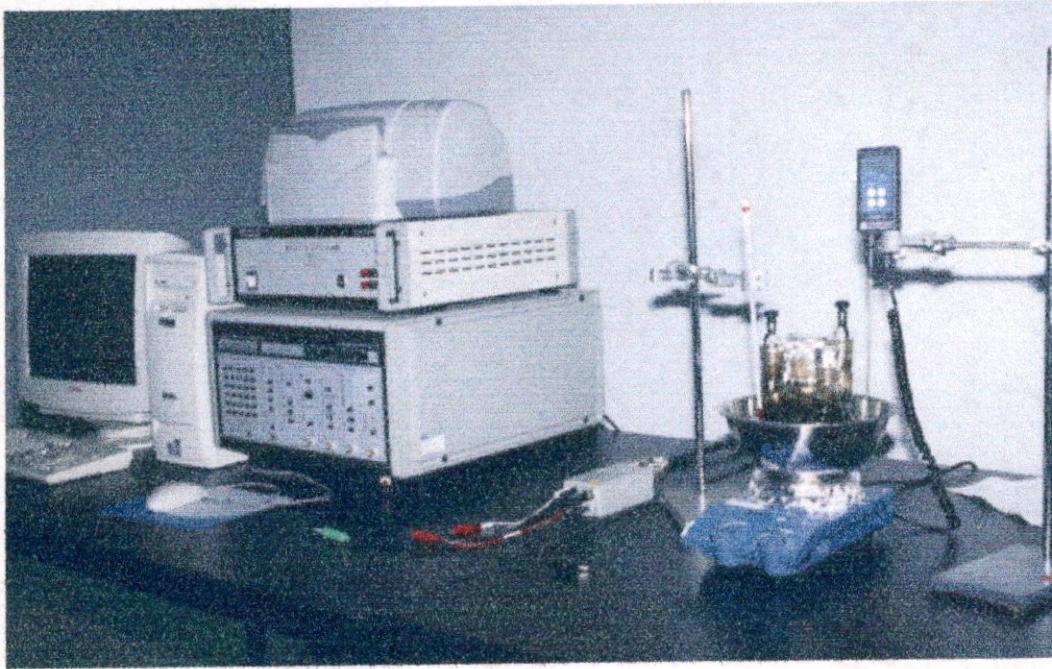


Figure IV-5- LE DISPOSITIF POTENTIOSTAT

b/Introduction

Le potentiel d'une électrode correspond à la différence de potentiel électrique qui s'établi entre une électrode et l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Le potentiel de corrosion correspond au potentiel d'une électrode qui s'établi de manière spontané lorsque celle-ci est simplement immergée dans un environnement corrosif (par exemple de l'eau contenant un agent oxydant tel que H^+ ou O_2). Cette situation correspond à une électrode mixte où la vitesse d'oxydation du métal (réaction anodique) est en équilibre avec la réaction de réduction de l'agent oxydant (réaction cathodique). En pratique le potentiel de corrosion dépend de plusieurs facteurs tels que :

- présence et nature des agents oxydants
- cinétiques de réaction
- conditions de transport de masse
- nature de l'environnement

- composition du métal
- température
- formation de film de surface
- contacts galvaniques avec d'autres métaux

Le potentiel de corrosion est relié à la sévérité de la dégradation du métal : une augmentation du potentiel de corrosion correspond habituellement à une augmentation de la dissolution active du métal. Cependant lorsque le potentiel de corrosion dépasse une valeur critique (potentiel de passivation) des oxydes de surface protecteurs peuvent se former à la surface du métal, limitant ainsi la corrosion.

Le comportement à la corrosion est généralement caractérisé sous différents potentiels d'électrode dans le but d'évaluer les différentes conditions de corrosion qui peuvent être rencontrées dans la pratique.

En changeant le pouvoir oxydant d'un électrolyte, par exemple en modifiant la concentration de l'agent oxydant ou en ajoutant une autre espèce oxydante, on change le potentiel de corrosion.

Lors d'un test simple d'immersion dans un électrolyte, le potentiel de corrosion peut très facilement être mesuré à l'aide d'une électrode de référence (Cf. Figure IV-6). La vitesse de corrosion peut être mesurée après immersion, par gravimétrie ou par mesure du changement géométrique.

Un dispositif à trois électrodes peut être utilisé pour imposer différents potentiels d'électrode au métal étudié sans avoir à modifier la composition de l'environnement. Le dispositif à trois électrodes (Cf. Figure IV-7) est composé d'une électrode de travail (métal étudié), d'une électrode de référence, et d'une contre électrode inerte. Un **Potentiostat** maintient un potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en laissant passer un courant approprié entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les courbes de polarisation sont obtenues en variant de manière continue le potentiel d'électrode et en mesurant le courant induit entre l'électrode de travail et la contre électrode.

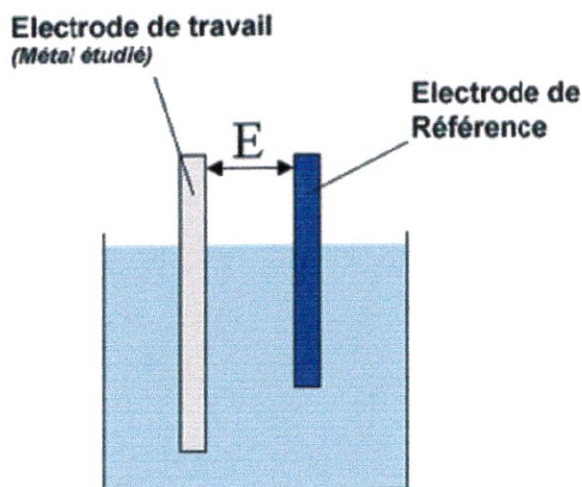


Figure IV-6-Mesure du potentiel d'électrode

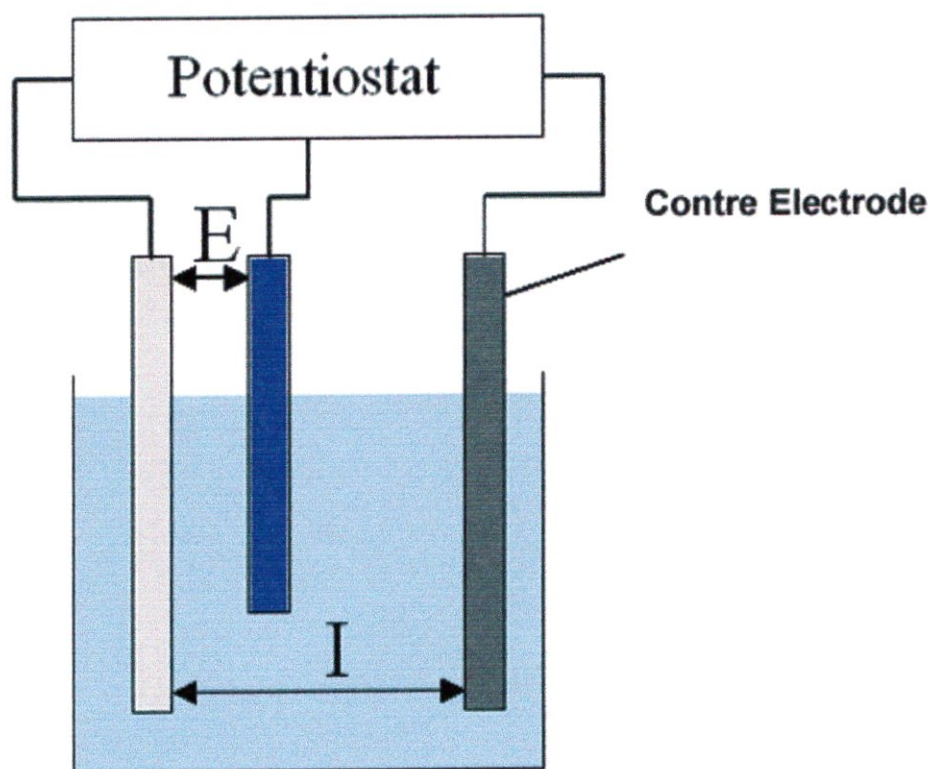


Figure IV-7- Dispositif à trois électrodes

c/Manipulation

- . Monter les électrodes sur le support,
- . Remplir le Becher avec 250 ml de NaCl,
- . Relier électriquement l'électromètre à l'électrode de référence et à l'électrode de travail,
- . Immerger les électrodes de travail dans la solution,

IV.2.3- Expérience

La théorie des électrodes mixtes permet d'expliquer l'influence de la cinétique des réactions partielles sur la vitesse de corrosion. De plus, elle fournit une méthode expérimentale de mesure de la vitesse de corrosion, basée sur une polarisation anodique et/ou cathodique de l'échantillon.

Dans cette manipulation, on détermine la vitesse de corrosion dans un milieu aqueux corrosif par deux méthodes, à savoir :

- mesure de la résistance de polarisation
- mesure des droites de TAFEL.

IV.2.4- Equipement nécessaire

Instrument

- Potentiostat (voir figure IV-8)

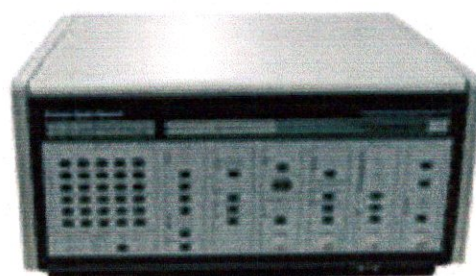


Figure IV- 8-potentiostat

Les instruments Princeton Applied Research

- Compliance 100V, sortie courant max 1A
- Interface GIPB programmable
- Evolutif vers impédancemétrie

Cellule électrochimique

- Becher
- Support pour les électrodes de travail
- Electrode de référence ESC
- Contre électrode en platine
- Electrode de travail de diamètre 13mm

Un montage à 3 électrodes a été utilisé dans cette étude. Les essais ont été réalisés à 25°C en milieu aéré. Un montage potentiostatique était choisi pour le tracé des courbes de polarisation. Le tracé de ces dernières se fait à 20mV de part et d'autre du potentiel libre. L'accès à la résistance de polarisation est effectué à ± 20 mV du potentiel libre.

Solutions

- Na Cl 0.3M (3%)

IV.2.5-Traçage des courbes

a/Polarisation linéaire

Le balayage du potentiel de corrosion, d'environ 20 mV cathodique à 20 mV anodique, produit une polarisation linéaire (aussi désignée par « résistance de polarisation »). La pente de la courbe résultante, presque droite, est proportionnelle au taux de corrosion.

La technique de polarisation linéaire est utile pour déterminer l'effet sur le taux de corrosion d'un certain nombre d'inhibiteurs de corrosion pouvant être ajoutés à différentes concentrations. Les résultats relativement rapides de cette technique permettent de prendre des décisions sur ce qu'il faut inclure dans les essais de laboratoire ou sur le terrain, lesquels sont plus longs et plus compliqués.

b/Traçage des courbes

Les courbes potentiel-temps d'immersion ; intensité-potentiel sont illustrées dans les figures IV-9, IV-10 respectivement.

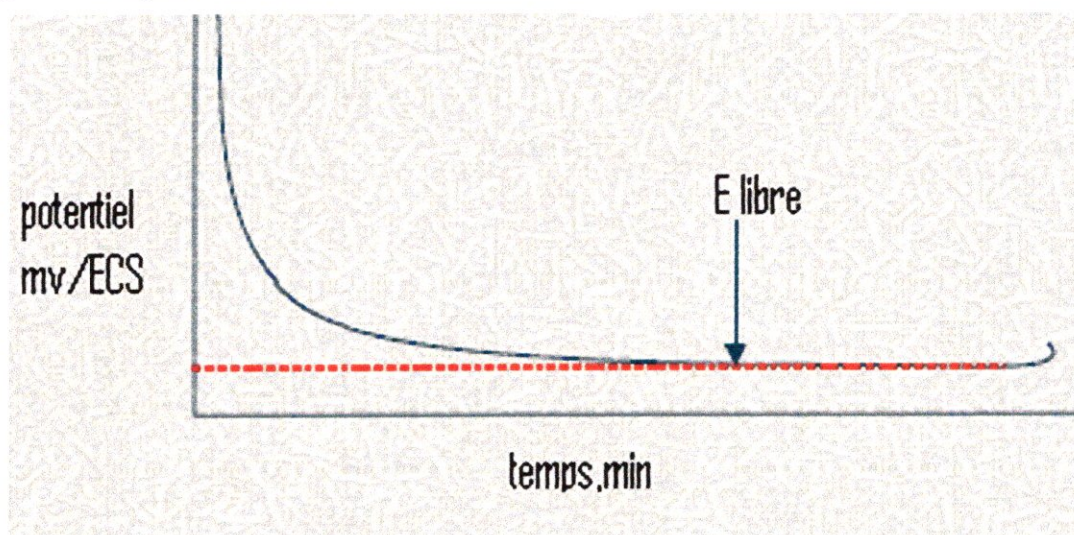


Figure IV-9-évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion

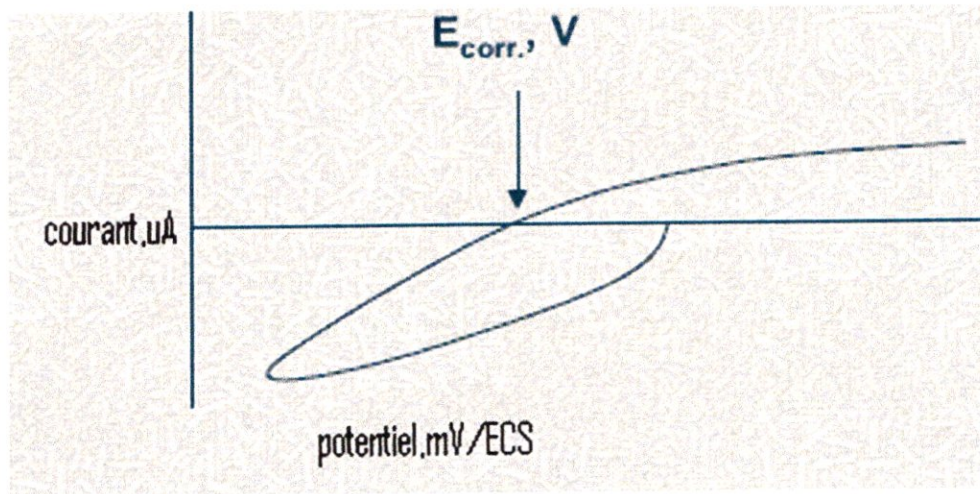


Figure IV-10-courbe de polarisation (intensité-potentiel)

c/ Mesure de la résistance de polarisation

Immerger l'électrode dans l'électrolyte pendant 20 mn. Jusqu'à en avoir une valeur stable correspond au potentiel libre.

À partir de ce potentiel, effectuer une polarisation potentiostatique cathodique et anodique de l'électrode, et relevé le courant mesuré.

Mesure des droites de TAFEL

Obtenir le potentiel de corrosion E_{corr} comme dans la partie précédente.

À partir d' E_{corr} , une polarisation cathodique et anodique de l'électrode de travail et relevé le courant mesuré.

Tracement du courbe $\log i = f(E)$ et extraire les coefficients de TAFEL et la densité de courant de corrosion. Voir Figure IV-11

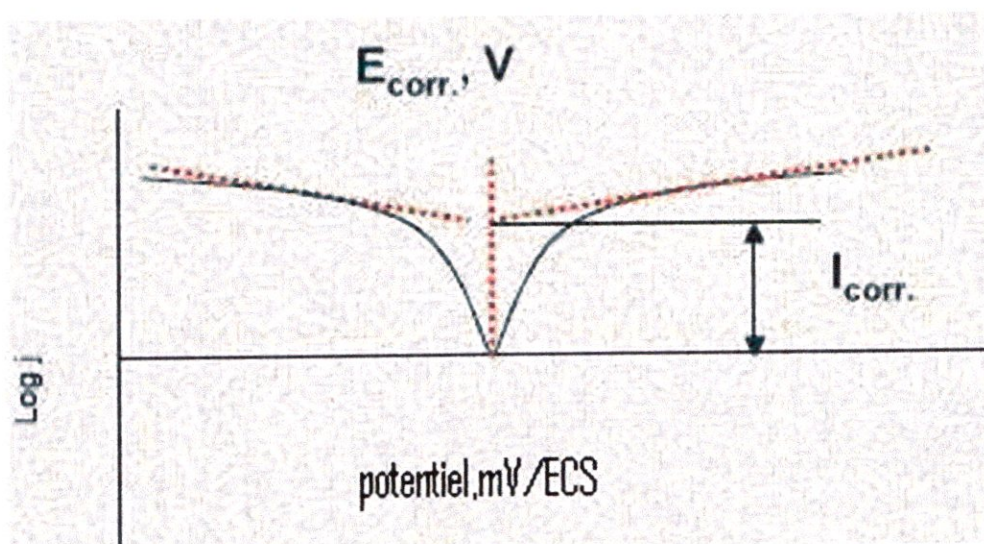


Figure IV-11-droite de TAFEL

- Courbes de polarisation potentiocinétique

Pour produire une courbe de polarisation potentiocinétique, on fait varier le potentiel d'une électrode (relativement à une électrode standard de référence) fabriquée à partir du métal à analyser, à un taux préétabli sur une plage de potentiels, de la valeur cathodique à anodique. Les courants résultants, reliés au taux de corrosion et au potentiel appliqué, sont reportés sur un graphique. Le potentiel pour lequel le courant atteint son maximum, le courant dans la région où il y a peu de changement de courant en fonction du potentiel, et le potentiel pour lequel le courant recommence à augmenter, sont utilisés pour la sélection de matériaux de conception de systèmes de protection contre la corrosion. Le renversement de balayage, pour déterminer le potentiel auquel le balayage arrière croise le balayage avant, donne des informations sur la tendance du métal à la corrosion par piqûres.

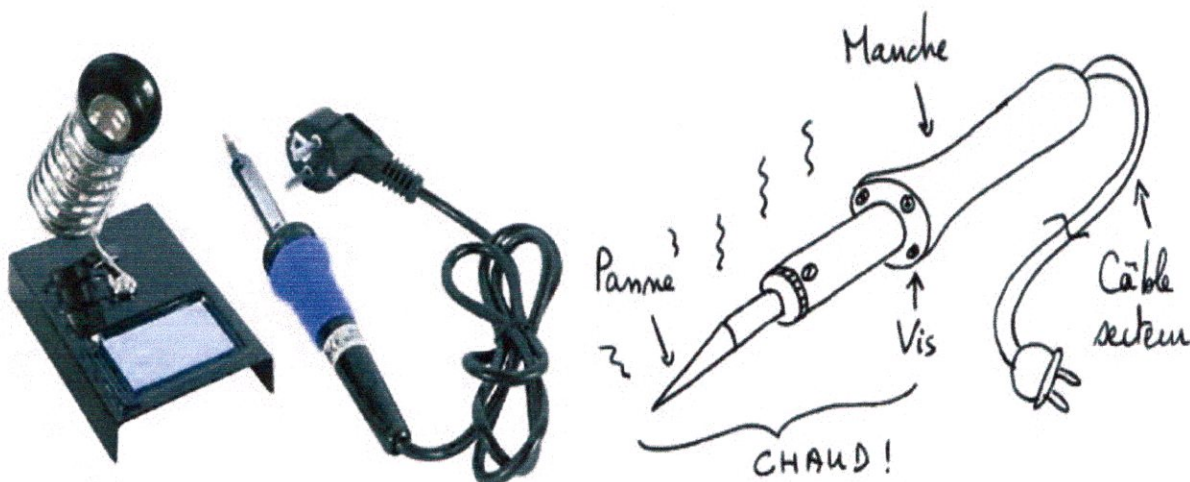
IV.3-Technique d'enrobage des échantillons

IV.3.1- Manipulation

- Avant de faire l'enrobage des pastilles on va procéder à 1 soudage des échantillons avec 1 fil pour après l'utiliser dans le dispositif de l'électrochimie.

- Matériel nécessaire

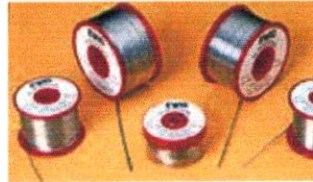
- Fer à souder + support adapté : fournit la chaleur.



La panne du fer ne doit pas être trop fine, pour débiter : La panne doit être pointue mais solide. Les fers à bas coût sans contrôle de température sont généralement équipés d'une panne de taille idéale...

- **Fil de soudure** (étain + plomb + flux de soudure) : alliage à bas point de fusion, non ferreux.

Les fils de soudures les plus couramment utilisés sont les alliages 60/40 ou 63/37. Des alliages avec d'autres proportions ne fondent pas à la même température.



- Après avoir soudé les échantillons à 1 fil de diamètre 1.5 mm, on va faire l'enrobage avec la résine d'enrobage à froid à 2 composants auto-polymerisation « Mecaprex Km-v. »

IV.3-2- Enrobage à froid

L'enrobage à froid est tout particulièrement recommandé pour l'enrobage des échantillons sensibles à la chaleur ou à la pression. De plus, l'enrobage à froid ne nécessite pas d'investissement dans une presse d'enrobage et est donc avantageux pour les tâches d'enrobage peu fréquentes. La résine, un mélange de deux ou trois composants, est versée sur l'échantillon après avoir placé celui-ci dans un moule d'enrobage. Après durcissement, l'échantillon est sorti du moule et préparé. Trois différents types de résines d'enrobage à froid sont disponibles:



Résines époxy

Résines pratiquement sans retrait. Les résines époxy peuvent être utilisées pour l'imprégnation sous vide.

Résines acryliques

Des résines avec des temps de durcissement courts et un retrait modéré. Les résines matérialographiques tout usage.

Résines polyester

Des résines économiques avec des temps de refroidissement relativement courts.

- Les résines usuelles dans les laboratoires métallurgiques :

• ENROBAGE À FROID • Hyperlien				
Nom	Groupe	Temps de durcissement	Pointe exothermique	Propriétés
Époxyde	Époxyde	24 heures 8 heures 1 heure	190°F / 90°C	-Période de polymérisation longue. -Transparente. -Excellente adhésion aux bordures.
Technovit 4000	Polyester	15 min.	230°F / 110°C	-Polymérisation rapide. -Opaque. -Excellente adhésion aux bordures.
Technovit 4004 Ganymede	Acrylique	8 min.	212°F / 100°C	-Conductible - -Transparente. -Faible retrait.
Technovit 4071	Acrylique	5 min.	220°F / 105°C	-Conductible -Transparent vert. -Faible retrait.

Tableau IV -1 les résines usuelles

Manipulation

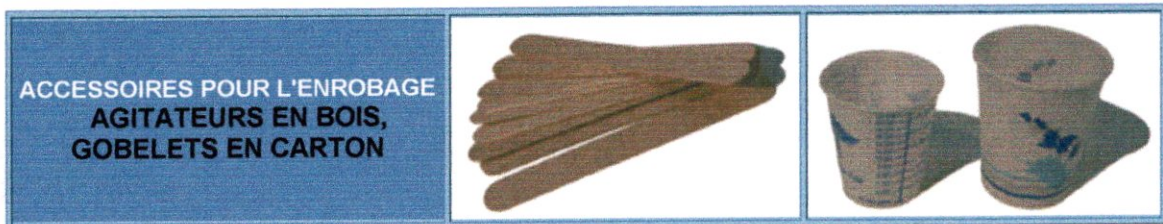
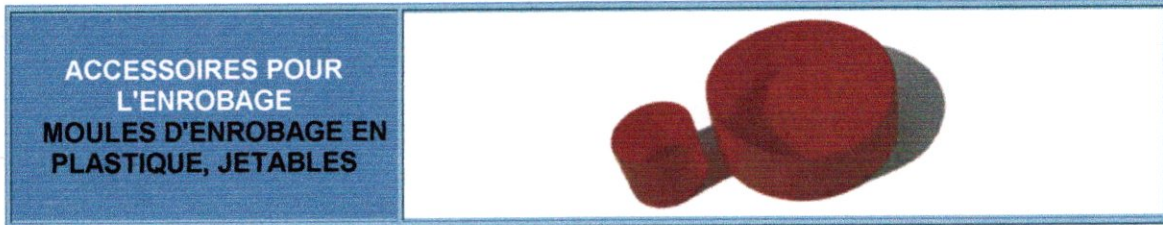
► Pour l'enrobage rapide d'échantillons, polymérisation en 3 à 5 min. maximum.

Simple mélange liquide plus poudre dans des proportions de 1 pour 1, ou 3 pour 1, il est ainsi très aisé de faire varier la fluidité en fonction des besoins.

Cette résine est résistante aux principaux acides utilisés dans les laboratoires.

Cette méthode est Polyvalente, elle peut s'adapter à la plupart des matériaux.

IV.3-3- Accessoire pour l'enrobage



- L'échantillon prend la forme ci-dessous :



Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés électrochimiques de notre l'alliage élaboré par la mécanosynthèse. Dans notre travail, l'évolution des propriétés électrochimiques a été étudiée en fonction du temps de broyage et en 2^{ème} lieu en fonction du % du Co.

Cette étude permet de caractériser l'influence de la diminution de la taille des grains sur les propriétés de la corrosion du nanomatériau élaboré. Le broyage effectué dans les conditions énoncées dans le chapitre 4 a été prolongé jusqu'à 54 heures.

V.1- Description de la démarche de travail

- Le but de ces manipulations est d'étudier l'influence du milieu artificiel sur la résistance à la corrosion de nos échantillons et la bonne tenue de ces derniers.

La cuve d'essai comprend l'électrode de travail, une contre-électrode en platine et une électrode de référence, toutes immergées dans le milieu artificiel (NaCl), à température constante à 25°C. Voir (figure V-1).

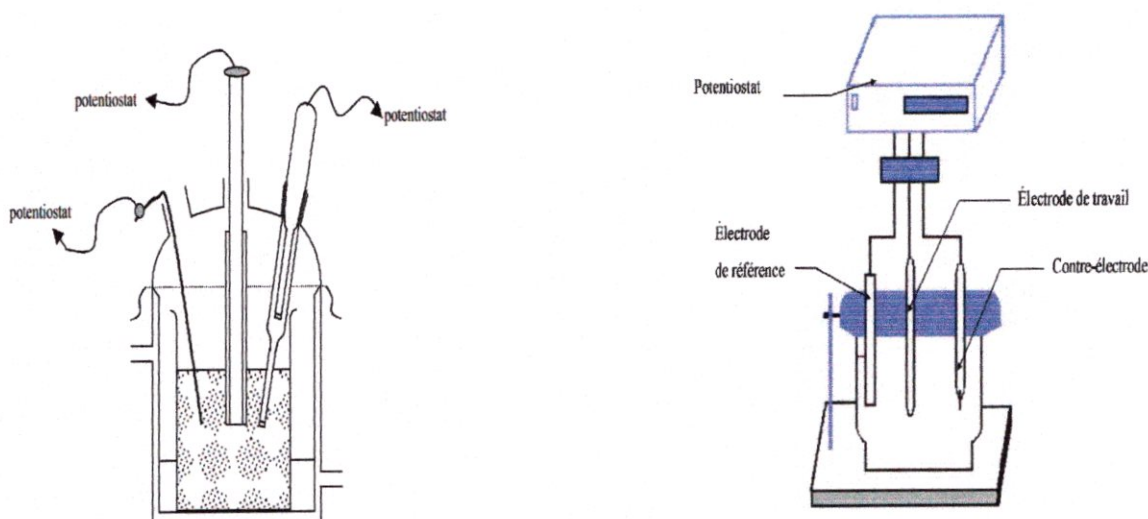


Figure –V-1 : schéma de principe d'un montage à 3 électrodes pour le tracé de courbes intensité-potentiel

Le type d'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de chlorure de sodium **NaCl**, de concentration **0,3 M**, permettant en premier lieu de caractériser la corrosion localisée. En deuxième lieu le **NaCl** est fortement ionisé et très agressif. Il semble qu'il est le meilleur candidat dans notre travail de laboratoire vis à vis au autres types comme l'acide sulfurique **H₂S** et bien d'autre candidats pour l'étude de la corrosion.

- Ces manipulations nous permettent l'acquisition des données en temps réel et le traitement différé des données numériques de l'expérience. Un des intérêts principaux de la commande numérique réside, outre la précision et la reproductibilité de la commande

En outre, La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu.

Ces courbes de polarisation sont dites globales, l'échantillon n'étant totalement anodique ou cathodique que pour une polarisation importante. Elles résultent donc de la somme des deux courbes individuelles anodique et cathodique qui ne sont pas expérimentalement accessibles.

V.2-Analyse des comportements électrochimiques

Depuis ces dernières années, de nombreuses recherches sont effectuées autour des propriétés magnétiques et électriques de nanomatériaux. Néanmoins, les mécanismes d'électrochimie demeurent à l'heure actuelle source de multiples questions. La bibliographie ne présente pas de bilan précis sur les processus de synthèse de corrosion sur les nanomatériaux.

Quels sont les effets de la viscosité de la solution, qui dans les cavités nanométriques jouent certainement un rôle prépondérant? Comment interfère cette grandeur avec la progression et la libération des ions et des ligands lors de mécanisme de corrosion

La détermination d'une valeur de courant (vitesse de corrosion) est essentielle pour exploiter de nombreuses lois fondamentales de l'électrochimie. D'autres paramètres interviennent bien évidemment pour l'exploitation de ces lois.

Les arguments retenus par des chercheurs reprennent le schéma classique de l'évolution des caractéristiques électrochimiques c'est-à-dire l'existence de trois stades distincts:

- 1- Installation du régime permanent,
- 2-Etat stationnaire,

3- Emergence de notre échantillon se concrétisant par une augmentation de la surface cathodique. De plus, ces synthèses réalisées par polarisation continue ont permis l'observation de différentes évolutions d'intensités de courant au cours de cette manipulation, ces précédentes remarques et les travaux cités ci-dessus nous ont amené à étudier le comportement électrochimique de la synthèse de nos échantillons.

V.3- Résultats des tests électrochimiques

V.3.1-Courbes de potentiométrie

La potentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. La détermination de cette tension est indispensable avant toute autre mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de notre échantillon

Il s'agit aussi de l'étude de l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé. En effet, en imposant un potentiel, on provoque la polarisation de l'électrode de travail. Ceci se traduit par le passage d'un courant entre l'électrode de travail et une contre électrode métallique. Elles vont permettre la détermination du potentiel de corrosion E_{corr} , de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) et de la résistance de polarisation (R_p) par l'intermédiaire de la droite de Tafel

Dans la première partie de ce chapitre, les résultats des mesures d'électrochimie sont présentés pour permettre de déterminer quelques valeurs importantes du phénomène de corrosion dans une solution de NaCl 0.3M naturellement aérée. Dans une deuxième partie, nous proposons un modèle original parallèle permettant d'interpréter les résultats et d'expliquer les processus de dégradation observés. Résultats des tests électrochimiques trouvés par des chercheurs.

V.4-Tests électrochimiques étudiés en fonction du temps de broyage

V.4.1-Evolution de potentiel en fonction du temps de maintien

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps assez long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel.

Ces courbes ci-dessous nous informent sur l'évolution de ces potentiels :

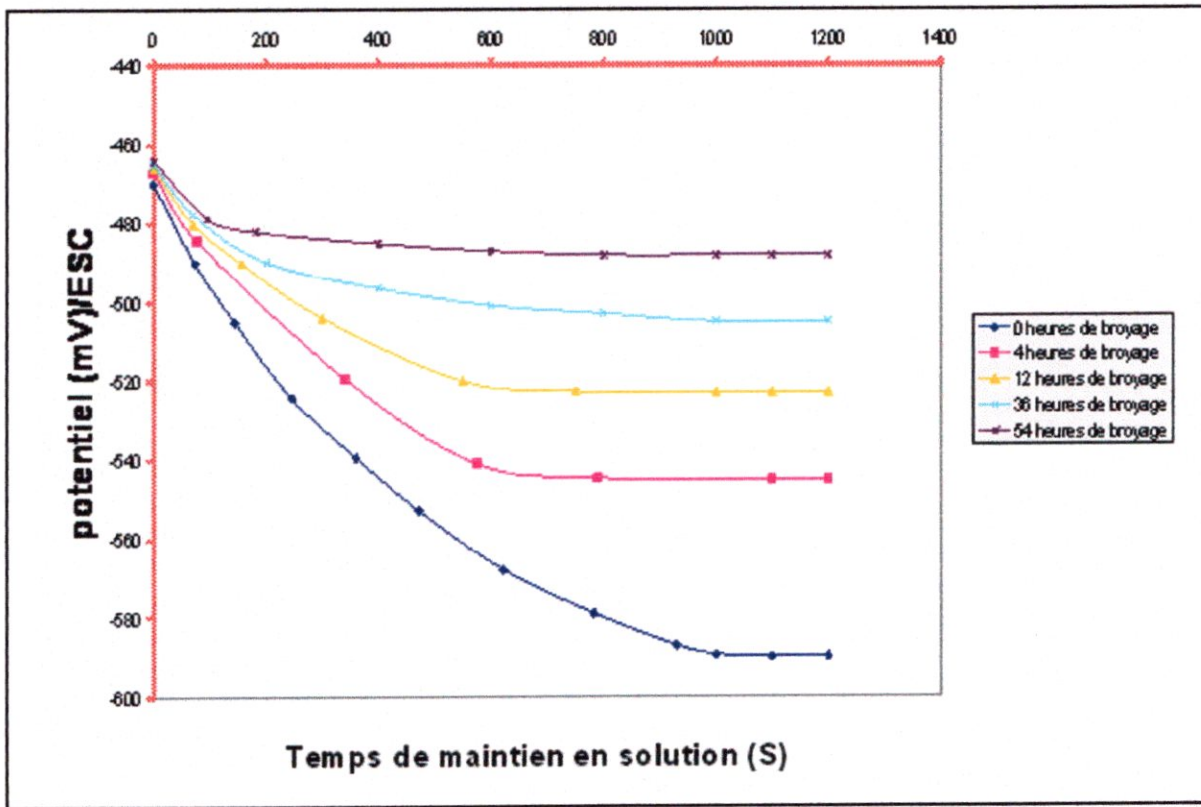


Figure V-2-Evolution du potentiel en fonction du temps de broyage du Fe₆₀Co₄₀

On voit que le potentiel décroît, dès le début de l'immersion, depuis une valeur noble, pour d'abord se stabiliser à un palier situé entre (-590 et -488) mV/ECS. Les échantillons subissent une corrosion localisée (piques).

L'observation de cette chute de tension traduit l'existence d'une porosité débouchante que nous avons quantifiée comme décrit dans la suite de ce paragraphe.

Par ailleurs, la chute de potentiel s'explique par une augmentation de cette porosité débouchante (écaillage), c'est-à-dire par une augmentation de la surface du substrat en contact avec l'électrolyte. En effet, dans l'hypothèse où l'échantillon est uniquement le siège de la réaction anodique. L'évolution du potentiel au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion. Les courbes de suivi du potentiel au cours de la corrosion des échantillons étudiés sont présentées sur la figure V-2.

Ces courbes montrent, après une étape d'importante évolution du potentiel vers des valeurs bien défini, (vers une grande stabilité du potentiel libre). Les valeurs ci dessous résultent d'essais :

$$E (\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}) \text{ 0 heures} = -590 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}) \text{ 04 heures} = -545 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}) \text{ 12 heures} = -523 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}) \text{ 36 heures} = -505 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}) \text{ 54 heures} = -488 \text{ mV/ECS}$$

La forte diminution du potentiel libre au début de l'immersion est liée soit à l'activation de la réaction cathodique du phénomène de corrosion, soit à un abaissement de l'activité de la réaction anodique. La stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant / réducteur qui participent à la corrosion sont de même cinétique tout au long de l'immersion des échantillons dans leur milieu d'étude. La comparaison avec l'évolution du potentiel libre entre nos échantillons n'est en revanche pas significative car le suivi de ce potentiel est comme suit :

Pour les échantillons $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ de **54 heures** et de **36 heures** de broyage le potentiel décroît lentement afin de stabiliser pour un potentiel proche de leur potentiel initial, par contre pour l'échantillon de **0 heures** de broyage après peu de temps d'immersion le potentiel chute brusquement, pour les 2 autres échantillons de **4 heures** et **12 heures** de broyage ont la même allure du potentiel qui se dégrade un peu moins que l'échantillon de **0 heures** afin qu'il se stabilise.

Les résultats sont regroupés dans le tableau V-1

	0h	4h	12h	36h	54h
E_0 (mV)	-460	-461	-462.5	-465	-468.5
E_{libre} (mV)	-590	-545	-523	-505	-488

Tableau V-1- potentiel de libre de chacune des échantillons

V.4.2-Courbe de polarisation des échantillons selon le temps de broyage

- Les courbes $R_p = f(\text{temps})$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode..., Etant donnée que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé de ces courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la résistance de la polarisation de corrosion.

- L'évolution de ces courbes de polarisation peut être divisée en trois étapes :

- Phase 1 : une chute initiale du potentiel est observée pendant les premières minutes d'immersion,
- Phase 2 : le potentiel augmente rapidement jusqu'à des valeurs très nobles,
- Phase 3 : le potentiel se stabilise et tend de manière asymptotique vers une valeur d'équilibre.

Donc ces trois étapes observées sont caractérisés par :

► La première étape correspond à une chute de R_p . Celle-ci traduit une accélération de la cinétique de corrosion pour laquelle on observe simultanément une décroissance du potentiel. Ce phénomène, dont la durée varie d'un échantillon à l'autre, paraît lié à la dépassivation de notre alliage et à l'amorçage de l'activité de certains sites passifs. La variation de R_p dû à l'effet de surface (la distribution des éléments constituent notre alliage), raison pour laquelle pour les échantillons 0 heures (figure V-3) et 4 heures (figure V-4) on a obtenu des résultats moins bon dû à la distribution non homogène des particules de fer et de cobalt sur la surface.

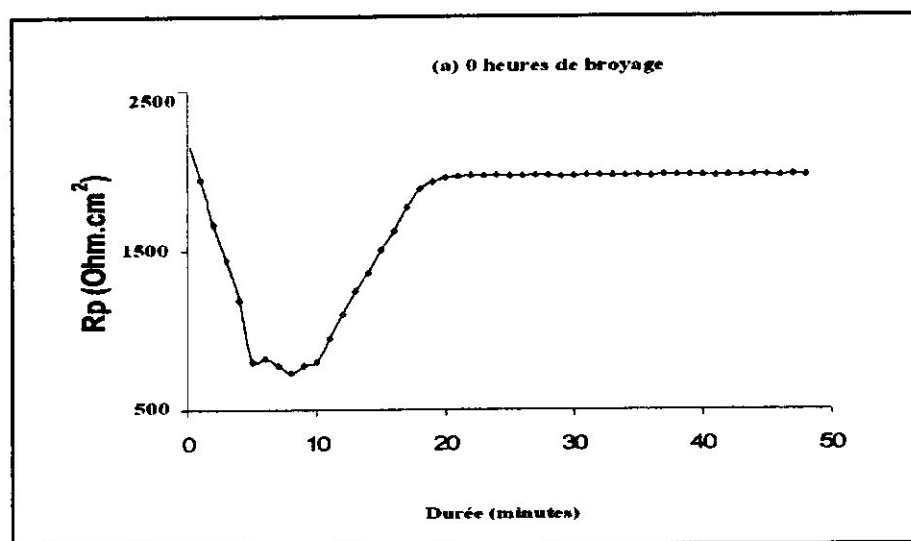


Figure -V-3-évolution de la courbe de polarisation à 0 heures de broyage

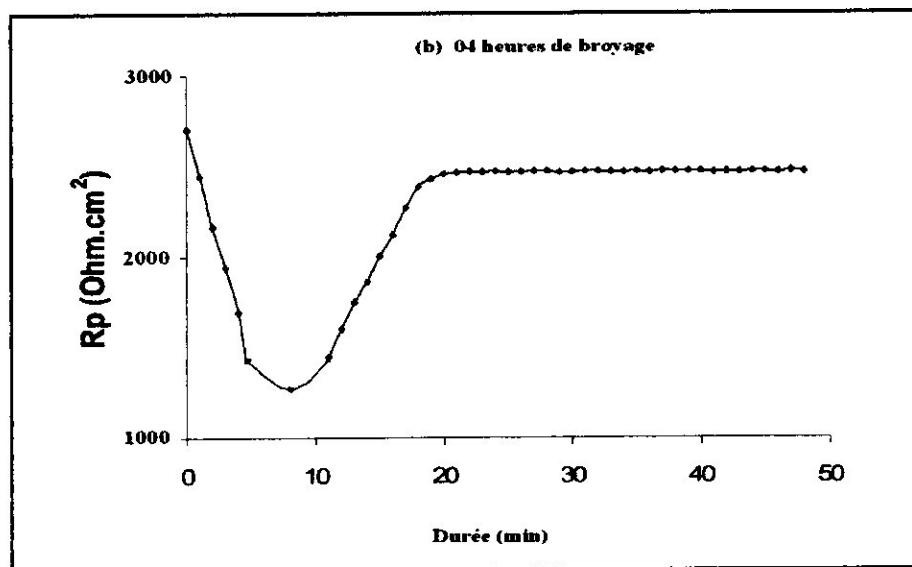


Figure – V-4 : évolution de la courbe de polarisation à 4 heures de broyage

De même pour les échantillons 12 heures (figure V-5) et 36 heures (figure V-6) ou nous supposons que le pourcentage de fer qui se trouve a la surface est légèrement supérieur a celui de cobalt ce qui nous ramène a une corrosion sélective . puisque le fer est moins noble que cobalt donc il va s'oxydé.

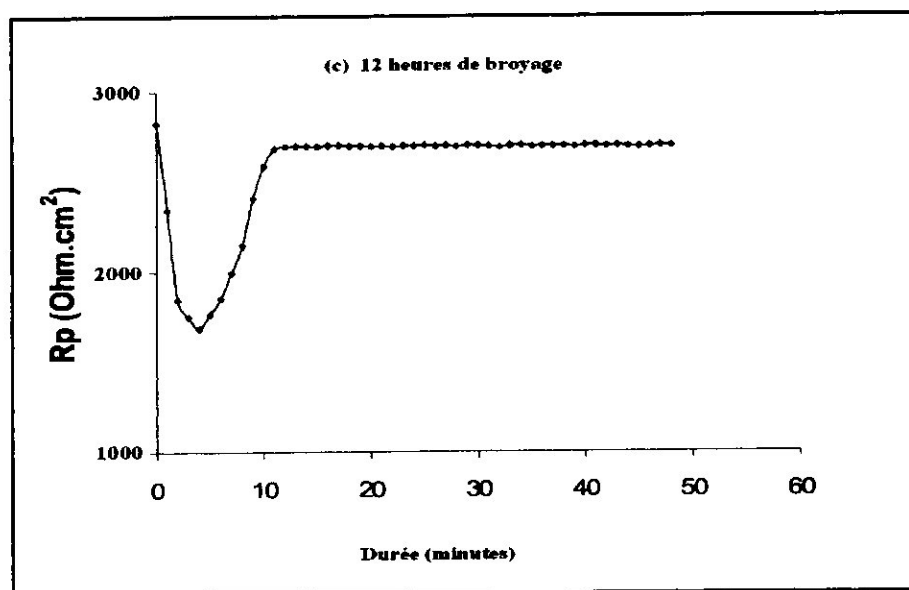


Figure –V-5 : évolution de la courbe de polarisation à 12 heures de broyage

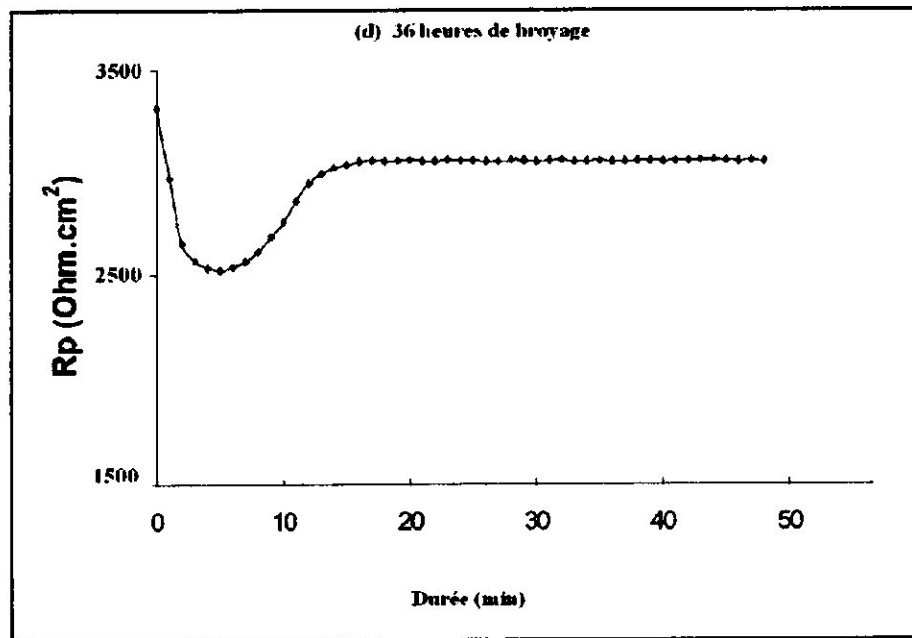


Figure –V-6 évolution de la courbe de polarisation à 36 heures de broyage

Pour l'échantillon 54heures (figure V-7) ou le potentiel varie lentement, c'est ici qu'apparaît le rôle du paramètre broyage, ce temps est suffisant pour allier les deux éléments grâce aux processus fracture soudage au même temps et d'avoir une distribution homogène sur la surface .

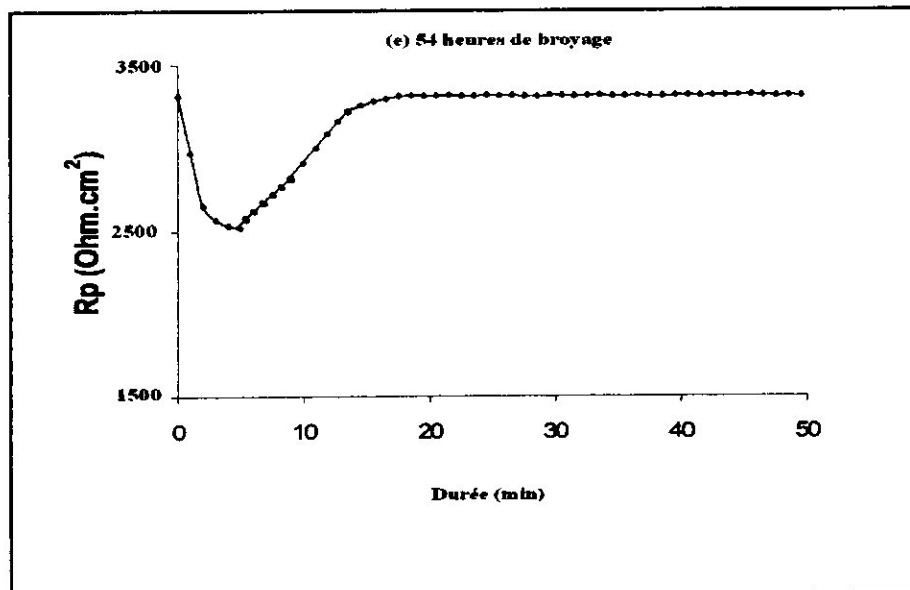


Figure –V-7 : évolution de la courbe de polarisation à 54 heures de broyage

► La seconde étape, dont la durée dépend du matériau étudié, fait apparaître une croissance de R_p . Trois phénomènes peuvent être considérés pour expliquer cette évolution:

- la croissance des produits de corrosion à la surface des matériaux a un effet barrière qui ralentit la corrosion.
- l'accentuation du caractère localisé de la corrosion entraîne une baisse de la surface active du matériau et induit artificiellement une croissance de R_p .
- la chute d'agressivité du milieu, liée par exemple, à l'augmentation du pH, entraînant ainsi un ralentissement de la corrosion.

► Enfin, la troisième étape correspond à une stabilisation de R_p qui apparaît après 20 minutes d'essai. Ce palier de R_p correspond à une stabilisation de la cinétique de propagation de cette corrosion.

En complément, des enregistrements de courbes de polarisation sont réalisés à divers temps de broyage selon le protocole décrit auparavant.

D'après les courbes précédentes, Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

	0h	4h	12h	36h	54h
R_p (K Ω)	1.5	2.5	2.7	3.0	3.3

Tableau V-2- résistance de polarisation de chacune des échantillons

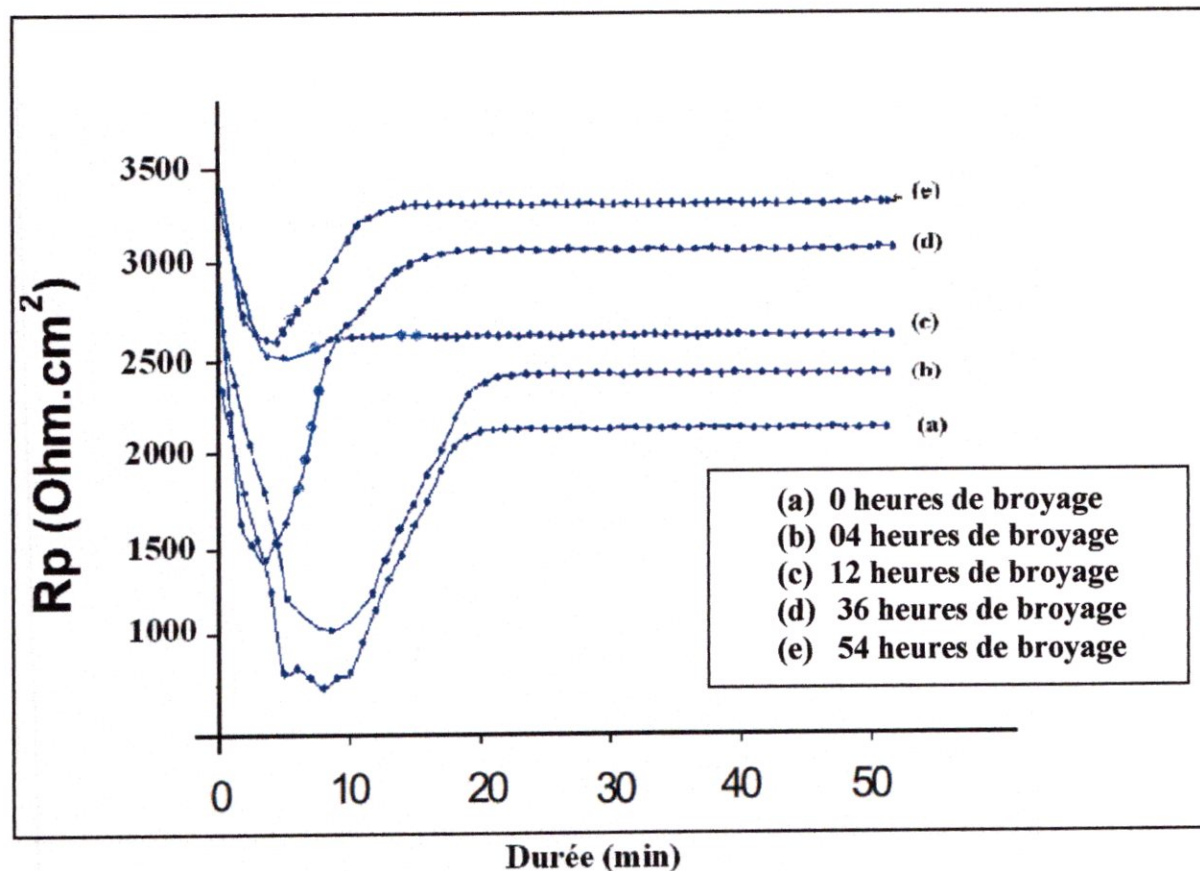


Figure V-8 -Évolution des courbes de polarisation selon le temps de broyage

V.4.3-Evolution des courbes de TAFEL

La courbe globale de TAFEL tracée à partir d'une sommation des courbes anodique et cathodique tracées à partir du potentiel de corrosion.

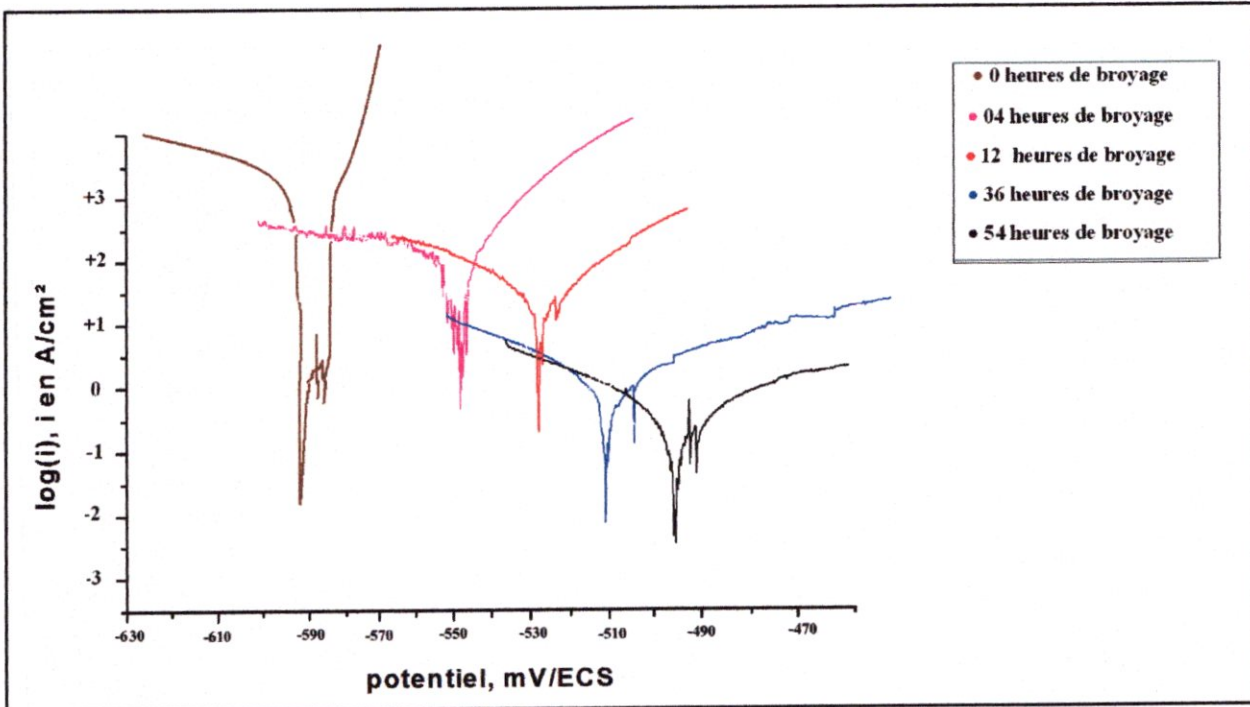


Figure V-9-Courbe globale de TAFEL pour les échantillons selon le temps de broyage

► La courbe anodique pour les échantillons (**54 h et 36 h**) nous montre bien un palier de passivation, qui s'accompagne d'une faible montée du courant à partir respectivement de **-480 mV/ECS**, **-500 mV/ECS**, valeurs voisines de leurs potentiel de corrosion. C'est-à-dire un palier de courant anodique de faible amplitude.

Par contre Les échantillons (**12h et 4 h et 0 h**), les ions chlorure provoquent une dépassivation facile du métal, soit globale sur toute la surface, localisée avec formation de piqûres. Le potentiel de piqûration est donc très voisin du potentiel de corrosion, et la couche superficielle formée est très sensible à la piqûration.

► La transformée semi-logarithmique de la courbe $I=f(E)$ anodique montre une partie linéaire s'entendant sur plus de deux à trois unité de courant .il peut s'agir d'un segment de TAFEL dont la pente, mesurée par le LOGICIEL est de **100 mV/décade** environ, valeur acceptable pour la dissolution de notre alliage (fer + cobalt).

► La densité de courant de corrosion calculée à partir de l'extrapolation de la droite de TAFEL au potentiel de corrosion de nos échantillons (54 h et 36 h) donné elle aussi par le LOGICIEL est $0.398, 5.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement, valeur très faible qui peut confirmer une faible vitesse de corrosion, ce qui rendait l'augmentation de surface due aux piqûres négligeable par rapport à la surface active totale. Par contre pour les échantillons (12h et 4 h et 0 h) la valeur de la densité de courant est plus importante que pour le cas des échantillons (36h et 54 h) pour des valeurs respectives de $100, 316.22, 562.34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour cela les piqûres sont plus importantes sur la surface, cette dernière valeur doit être considérée avec précaution, et consiste une limite supérieure de la valeur du courant de corrosion

► La courbe cathodique quand à elle en présence d'ions chlorure présente un pic de courant analogue à un pic anodique mais situé dans une zone où les amplitudes sont beaucoup plus importantes qu'aux courbes anodiques, puis une montée de courant correspondant à la réduction de l'oxygène dissous. Un ralentissement de la réaction à partir respectivement de -505 et -520 mV/ECS pour les échantillons (54 h et 36 h) et de -540 et -560 et -593 mV/ECS pour les échantillons (12h et 4 h et 0 h) correspond à la limitation du courant cathodique liée à la diffusion de l'oxygène vers la surface, mais aucun palier très net de diffusion n'est observé.

Si l'absence de palier en courant est bien liée au démarrage de la réaction de réduction de l'eau qui se superpose à celle de l'oxygène, la réaction électrochimique pourrait être attribuée à la formation de bulles d'hydrogène résultant de cette réaction de réduction commençante.

Contrairement à ce qui était observé sur la courbe anodique tracée à partir du potentiel de corrosion, un palier de passivation de forte étendue existe sur la partie anodique de la courbe globale : l'oxyde « électrochimique » est plus protecteur que l'oxyde « spontané ». Un phénomène de piqûration est également observé à partir de valeurs de potentiel un peu plus positives que sur le tracé de la courbe anodique.

Le tableau V-3-récapitule les paramètres expérimentaux introduits dans nos modèles :

	0h	4h	12h	36h	54h
I_{corr} (μA)	562.34	316.22	100	5.01	0.398
V_{corr} (mm.an⁻¹)	9.2	7.91	6.5	0.9	0.04
E_{corr} (mV)	-592	-550	-529	-511	-493

Tableau V-3-Paramètres électrochimiques Pour chacune des échantillons

V.5-Tests électrochimiques étudiés en fonction du % du Co

V.5.1-Evolution de potentiel en fonction du temps de maintien

► Les courbes de la figure V-10- représentent, respectivement, l'évolution des potentiels des échantillons en fonction du % du Co.

► L'ensemble des courbes ont la même allure, Les potentiels se stabilisent après, environ 20 minutes d'immersion des échantillons dans le milieu et correspondent aux potentiels de la formation des couches d'oxydes (potentiels de passivation) à la surface métallique. Plus la présence du cobalt dans les échantillons est importante cela augmente les potentiels de passivation, à l'exception de l'autre série (en bas du graph.) dans le cas du faible présence du cobalt.

► On aperçoit que le comportement des différents échantillons subissent aussi le même sort de corrosion localisée (piqûres).

Il faut encore signaler que l'évolution du potentiel au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion. Les courbes de suivi du potentiel au cours de la corrosion des échantillons étudiés le montrent clairement.

Ces courbes montrent, après une étape évolution du potentiel vers des valeurs bien stable, Les valeurs ci dessous résultent d'essais :

$$E (\text{Fe}_5\text{Co}_{95}) \text{ 36 heures} = -308 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}) \text{ 36 heures} = -345 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}) \text{ 36 heures} = -470 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}) \text{ 36 heures} = -505 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}) \text{ 36 heures} = -520 \text{ mV/ECS}$$

$$E (\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}) \text{ 36 heures} = -533 \text{ mV/ECS}$$

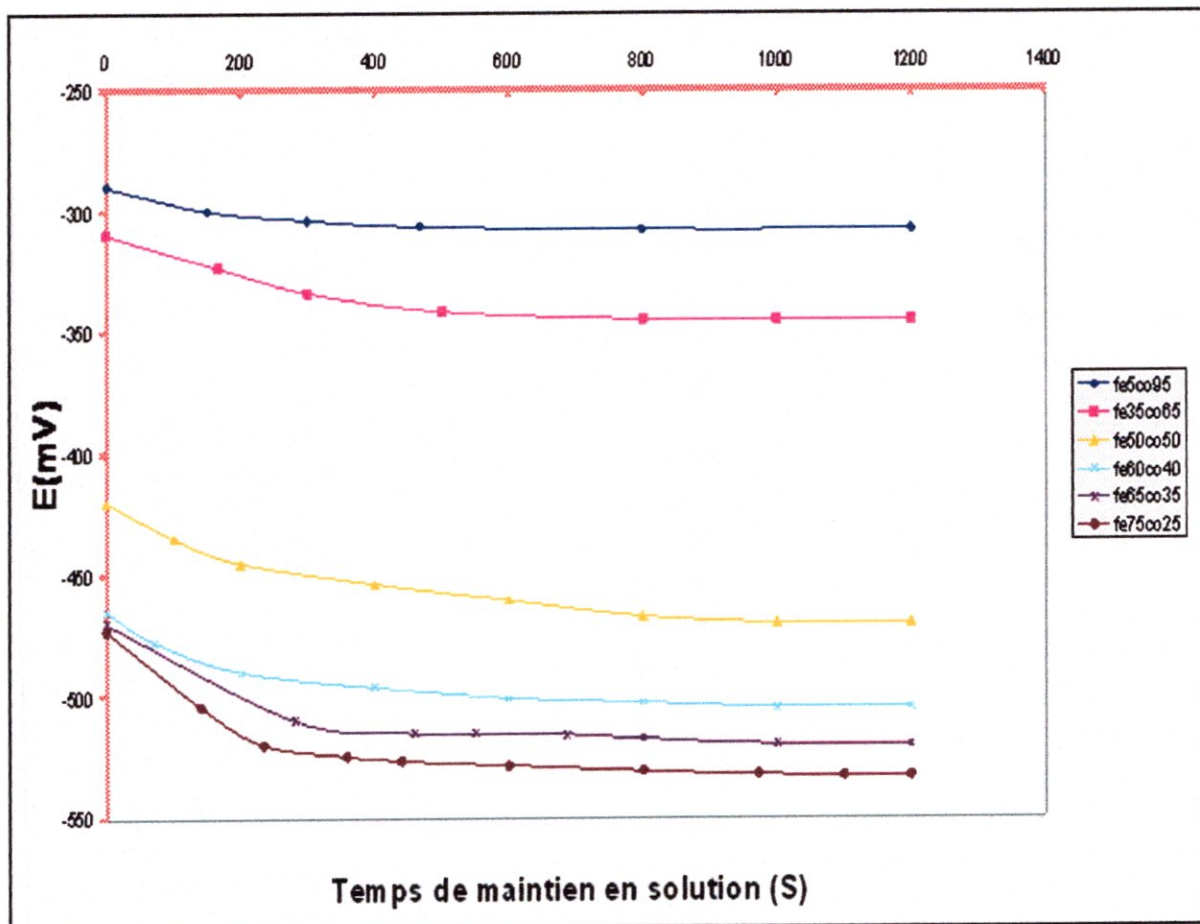


Figure V-10-Evolution du potentiel en fonction du % du Co pour 36 heures de broyage

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-4.

	Fe5Co95	Fe35Co65	Fe50Co50	Fe60Co40	Fe65Co35	Fe75Co25
E_0 (mV)	-290	-310	-420	-465	-470	-473
E_{libre} (mV)	-308	-345	-470	-505	-520	-533

Tableau-4- potentiel libre de chacune des échantillons

V.5.2-Courbe de polarisation des échantillons selon le % Co

V.5.2.1-Evolution des courbes de TAFEL

L'application d'un potentiel électrique suffisamment anodique à une surface métallique qui est plongée dans une solution conductrice, entraîne l'oxydation des atomes de surface et la dissolution des atomes métalliques. La méthode consiste à imposer à l'échantillon un potentiel croissant et à mesurer l'intensité débitée dans un dispositif à trois électrodes. Une différence de potentiel est alors appliquée entre l'électrode de référence (potentiel fixe) et l'échantillon. Le courant débité dans le circuit relié à la contre-électrode (CE) est enregistré. Les courbes intensité-potentiel sont ensuite interprétées pour caractériser le comportement en corrosion du matériau dans le milieu utilisé.

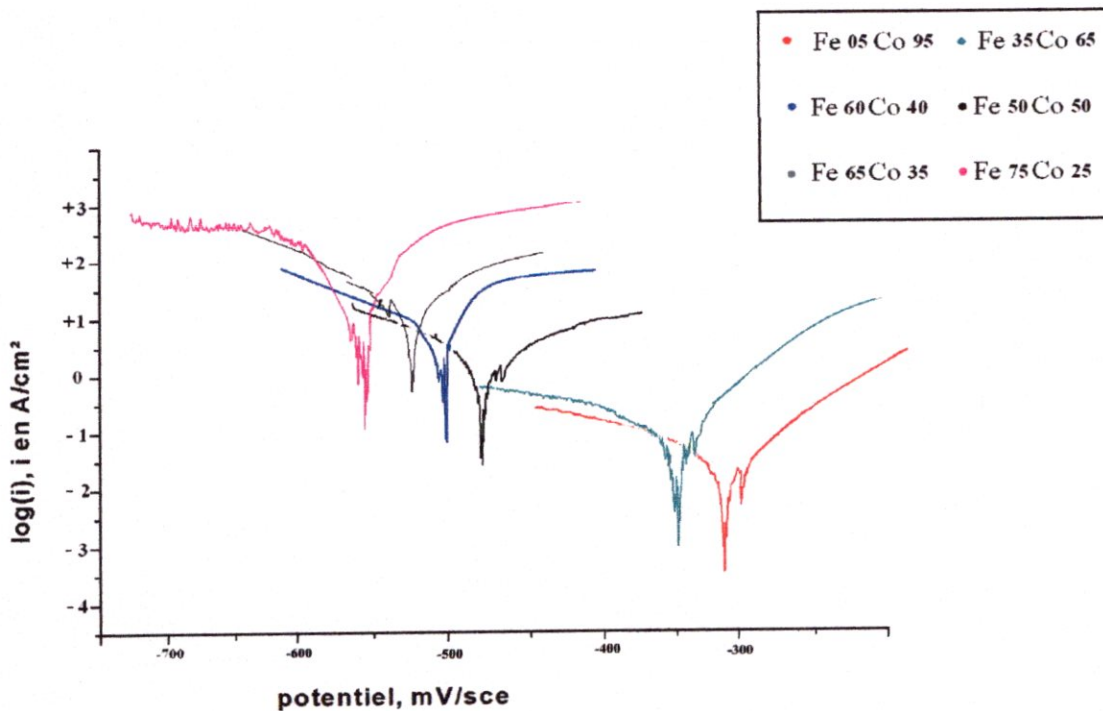


Figure-V-11-courbe globale de TAFEL pour les échantillons selon le % du Co pour 36 heures de broyage

La figure V-11 présente, pour les différents échantillons déposés, la partie anodique des courbes de polarisation obtenues ainsi que la partie cathodique en milieu NaCl 3% aéré par balayage du potentiel appliqué après le maintien des échantillons au potentiel libre pendant 20 min

► On constate que tous les échantillons sont dans un état de passivation spontanée. Les densités du courant de passivité et donc celles du courant de corrosion se situent dans un domaine de valeurs relativement étroit: du fait on aperçoit également que la valeur du courant de passivité décroît lorsque la teneur en Fer de l'alliage augmente. A haut potentiel, on observe une augmentation du courant anodique, d'autant plus marquée que la teneur en Fer est plus élevée. L'observation des échantillons à la fin des essais révèle que les échantillons ou l'alliage à très grande teneur en Co ne sont pas attaqués. Par contre, à partir d'une teneur d'environ 50 % de Fe, on commence à apercevoir des attaques localisées par piqûres.

► L'augmentation du courant anodique est donc très probablement liée à la propagation de ces piqûres qui se produiraient sur les phases riches en Fer étant donné que les ions CL^- provoquent la corrosion par piqûres de notre alliages. Le développement des piqûres se fait cependant de manière relativement lente contrairement au cas du temps de broyage par exemple les échantillons de **0 heures et 4 heures** pour lequel la sensibilité à la corrosion par piqûres dans ce milieu se traduit par une augmentation brutale du courant anodique et l'absence de palier de passivité.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont donnés par le Tableau V-14

	Fe5co95	Fe35co65	Fe50co50	Fe60co40	Fe65co35	Fe75co25
I_{corr} (μA)	0.1	0.25	2.51	5.01	10	31.8
V_{corr} (mm.an⁻¹)	0.0123	0.1	0.5	0.9	1.2	4.3
E_{corr} (mV)	-311	-345	-390	-540	-550	-570

Tableau V-5-Paramètres électrochimiques Pour chacune des échantillons selon % de Co

Les échantillons contenant beaucoup de fer (élément moins noble par rapport au cobalt). La mesure d'un paramètre lié au courant de corrosion en cours d'essai (**V_{corr}**) est indispensable pour évaluer convenablement la sévérité réelle de l'endommagement à divers instants de l'immersion.

► Ces courbes confirment les hypothèses formulées précédemment pour expliquer les variations du potentiel. En effet, on constate que, pour les alliages à faible teneur en cobalt (inférieure à 50 %), les vitesses des réactions cathodiques de réduction de l'oxygène et réduction de l'eau sont faibles en raison de la faible conductibilité. voir (figure V-12)

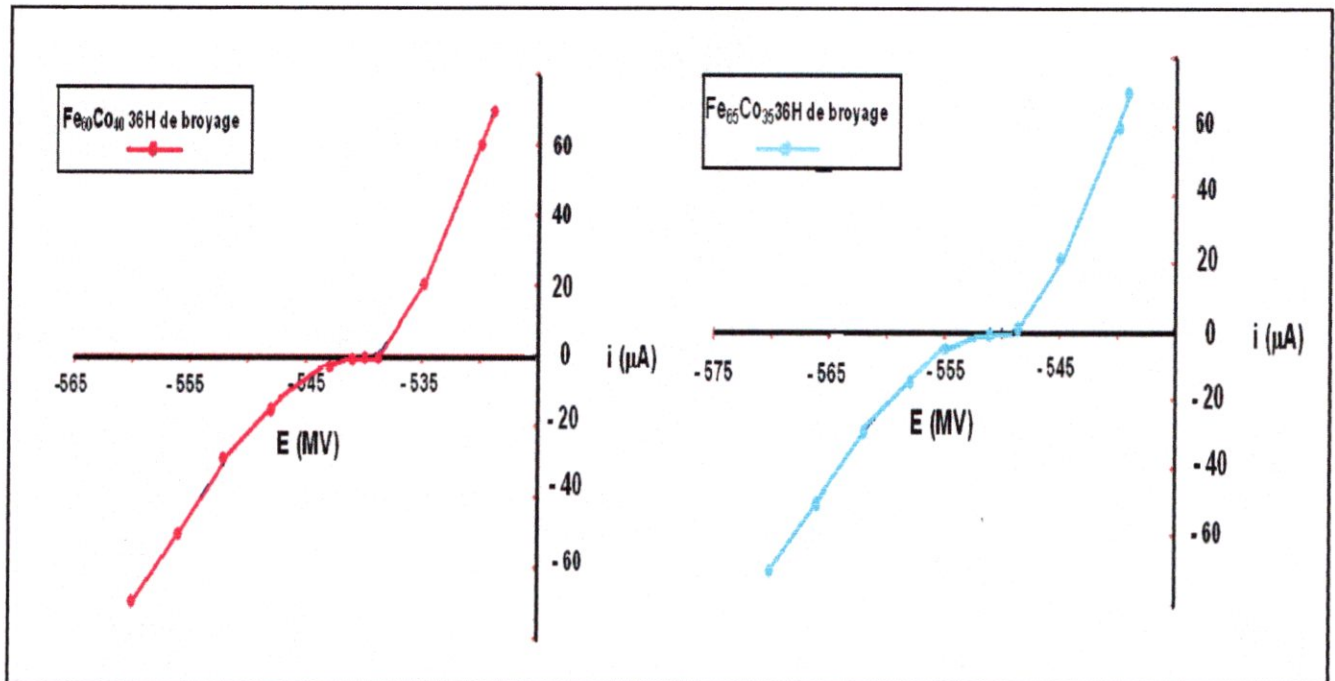


Figure-V-12-courbe de polarisation intensité -potentiel

On remarque ensuite un deuxième groupe de courbes, concernant les alliages contenant de 50 à 65 % du Co pour lesquels les cinétiques des réactions cathodiques et notamment celle de la réduction de l'eau sont nettement plus importantes. voir (figure V-13)

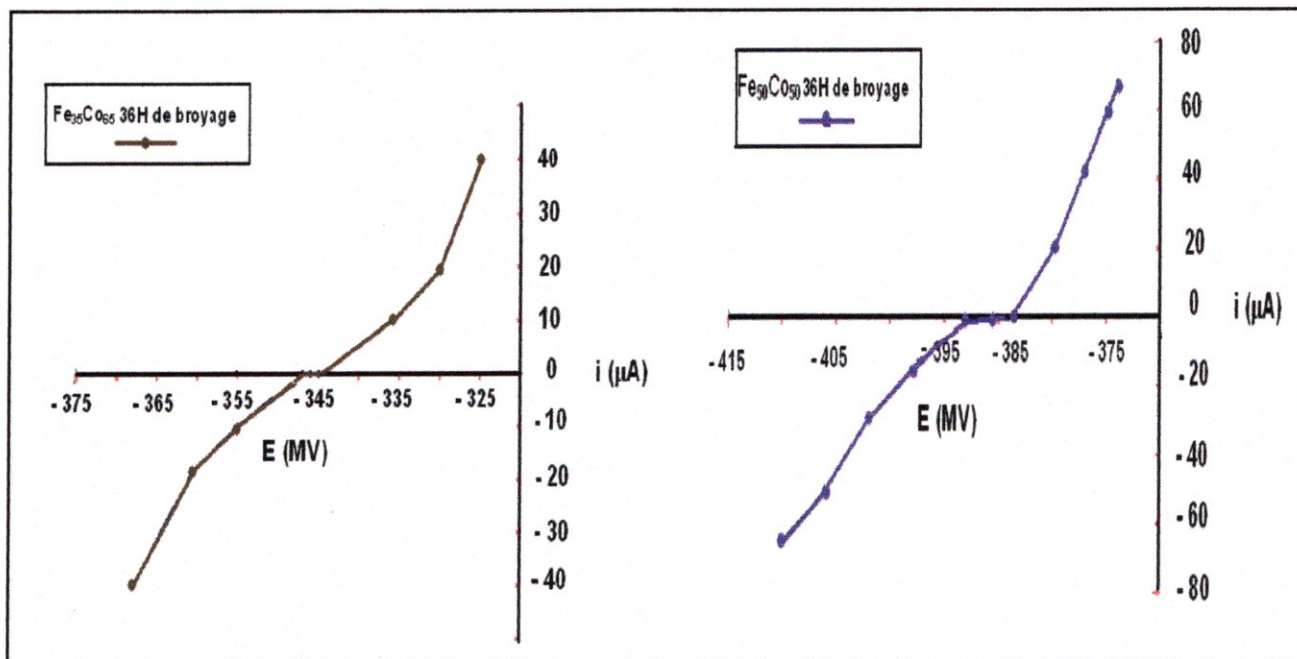


Figure-V-13-courbe de polarisation intensité -potentiel

Enfin, pour les alliages plus riches en cobalt, à partir de 65 % du Co, l'apparition de la phase plus riches en cobalt, se traduit par l'apparition d'un palier de passivation, correspondant au courant limite de réduction de l'oxygène, nettement plus marqué. voir (figure V-14)

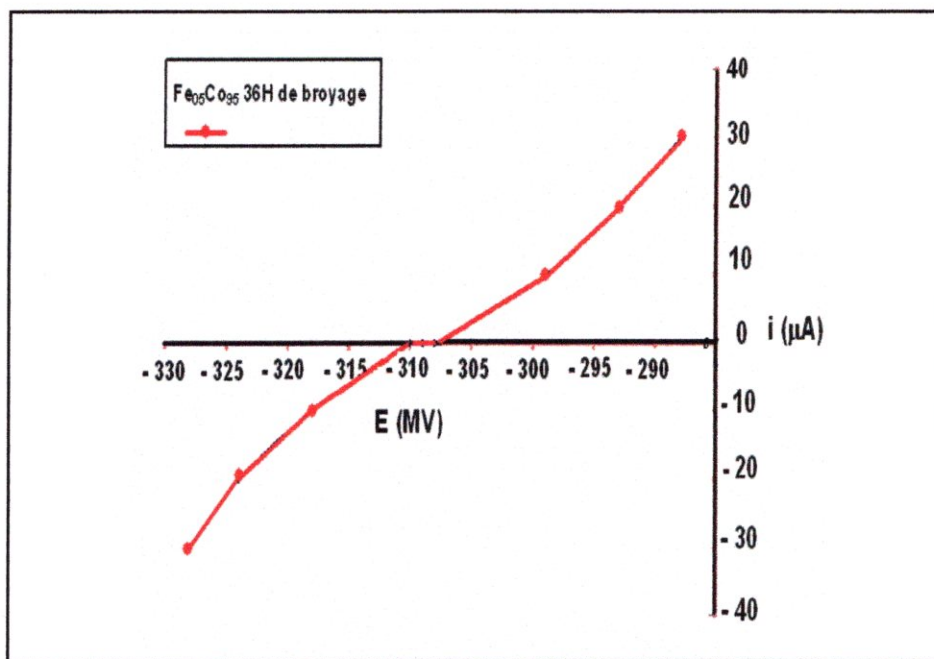


Figure-V-14-courbe de polarisation intensité -potentiel de Fe5Co95

- En fait, les piqûres observées n'influencent pas les courbes cathodiques certainement du fait de leur repassivation à bas potentiel. Par ailleurs, elles ne peuvent pas non plus influencer les courbes anodiques puisque les paliers de passivité sont bien définis. Ce n'est qu'à haut potentiel qu'on observe une légère augmentation du courant anodique.

- Les courbes montrent par ailleurs que, pour les alliages à teneur en cobalt inférieure à 50 %, la variation potentiel de 40 à 50 mV selon l'alliage puisqu'une partie anodique apparaît sur les courbes de polarisation. Pour les alliages plus riches en cobalt, le potentiel libre et potentiel de corrosion ne semblent pas différer puisque sur les courbes de la figure V-12 le courant est toujours cathodique, concernant la partie anodique des courbes, la différence observée entre potentiel libre et potentiel de corrosion pour les alliages à faible teneur en cobalt semble là encore être liée à la faible conductibilité électronique de passivité. En effet, au potentiel libre, cette faible conductibilité limite la vitesse de réduction cathodique et par suite celle de la réaction anodique conduisant à l'établissement de l'état passif alors qu'à ce potentiel la réaction anodique pourrait être plus rapide. Lorsqu'ensuite, on polarise l'échantillon au potentiel correspondant au potentiel libre, la réaction cathodique se produit simultanément sur l'échantillon et sur la contre électrode, avec une vitesse beaucoup plus élevée sur cette dernière. Le courant anodique de passivation n'est alors plus limité par la réaction cathodique et est alors plus élevé conduisant à une passivation plus rapide comme le montre la décroissance rapide du courant au début de la polarisation. A un potentiel imposé proche du potentiel libre, le comportement de l'alliage est donc globalement anodique expliquant donc l'apparition d'une zone anodique sur des courbes qui auraient dû être totalement cathodiques. Ce phénomène se produit également lors du tracé des courbes anodiques mais ne peut pas être mis en évidence puisque les courbes restent toujours anodiques et cathodiques.

A la fin des essais de tracé des courbes de polarisation, on observe des attaques de corrosion localisée pour les échantillons contenant plus de % du Fer, comme cela avait été relevé, bien que, dans certains cas, la densité de piqûres semble ici plus importante. On peut donc en déduire que ces piqûres apparaissent lors du maintien au potentiel pendant une heure. Elles sont cependant peu actives pour les échantillons contenant moins de % du Fer puisqu'elles n'ont qu'une faible influence sur les courbes de polarisation.

Remarque :

- 1- Nous prenons compte avoir confrontation des résultats expérimentaux électrochimiques à des erreurs de lecture ou bien de prélèvement, pour cela, on a fait appel à une annexe grâce à la prise en compte des incertitudes. (**voir annexe B**).
- 2- Nos résultats ont bien été validés et justifiés par des références biobibliographiques récentes [**Annexe C**], Ces références ont données des valeurs plus au moins proche de nos valeurs expérimentales.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons réussi à élaborer par broyage mécanique des poudres nanostructurées essentiellement composées de grains nanométriques. Cette étape préliminaire a nécessité de nombreuses précautions dans les conditions de broyage (contrôle de la vitesse de broyage, contamination,...) ainsi que dans le conditionnement des échantillons afin de s'affranchir des altérations des poudres.

Les nanomatériaux prennent à l'heure actuelle un essor considérable au niveau fondamental, dû à leur très large potentiel d'applications. Dans le domaine des métaux, les propriétés magnétiques, électromagnétiques et mécaniques sont les plus intéressantes pour des applications industrielles. Néanmoins, les propriétés de ces métaux dépendent fortement du processus de synthèse choisi.

L'étude électrochimique a permis la compréhension des différents phénomènes responsable du comportement des échantillons et leur réponse en milieu corrosif. Nous avons procédé à des essais électrochimiques consistant à des suivis de potentiel libre ; les courbes potentiodynamiques relatives à chacun des échantillons ont aussi été tracées, l'ensemble des essais ayant été réalisés en milieu NaCl 3% qui ont montré l'influence de la variation de la teneur du cobalt et la diminution de la taille des grains sur la tenue à la corrosion.

Dans la première partie d'étude, l'évolution des propriétés électrochimiques a été étudiée en fonction du temps de broyage. Cette étude a permis de caractériser l'influence de la diminution de la taille des grains sur les propriétés de la corrosion des nanomatériaux élaborés. Les résultats obtenus ont montré l'excellente résistance à la corrosion de Fe-Co pour des faibles tailles des grains, dans le milieu considéré.

Dans la deuxième partie de l'étude, nous nous sommes attachés à étudier l'influence de la teneur en cobalt. Les résultats obtenus ont permis de montrer que la tenue en corrosion est importante quand le pourcentage de cobalt est élevé.

CONCLUSION

Il apparaît après l'étude que l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{-Co}_{40}$ broyé pendant 54 heures dont la taille des grains est de 13nm a le même comportement à la corrosion que l'alliage $\text{Fe}_5\text{-Co}_{95}$ broyé pendant 36 heures, donc la mécanosynthèse nous offre une solution économique de réduire le pourcentage de cobalt qui est cher dans le marché industriel.

En perspective, nous espérons développer la mécanosynthèse du système Fe-Co en augmentant le temps de broyage, en variant les conditions de broyage (la vitesse et le rapport massique billes/poudre...) et en utilisant d'autres techniques pour mieux comprendre le mécanisme de formation des alliages Fe-Co

Ces propriétés et résultats électrochimiques intéressantes de l'alliage Fe-Co nanostructurées, et la propriété magnétorésistance (les mesures ne sont pas réalisés dans ce mémoire) ont donné à ces matériaux la possibilité de les utiliser dans plusieurs applications notamment dans le domaine aéronautique.

Le travail présenté est une première étude sur l'influence de la taille des grains sur la tenue à la corrosion, nous envisagions comme perspective :

Une étude sur la tenue à la corrosion à des variations des températures et l'utilisation d'autres méthodes électrochimiques pour étudier cette corrosion tels que pour exemple : l'ampérométrie ou E est constant et on mesure i et la polarographie ou E est variable et i est constant.

Références Bibliographiques

- [1] J. Dutta & H. Hofmann: « nanomatériaux » Paris 2001.
- [2] Discours du 29 décembre, devant l'american chemical society 1959.
- [3] Marc Depuis, serie augo, « nanomatériaux » Paris 2001.
- [4] E. Gaffet and L. Yousfi, "Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling", p51-58 et p 88-90 (1992).
- [5] Galerne, « matériaux nanostructurés », université Blaise Pascal chambon, p8-13 Septembre 2002.
- [6] Dominique.C, Henery.Y, «Etude progressive sur les nanomatériaux », Paris mai 2004.
- [7] Abdellaoui.M, thèse de doctorat Paris VI 1994.
- [8] Baviera.P, Harel.S, Garem.H et Grosbras.M, laboratoire de métallurgiephysique-UMR6630 (1999).
- [9] SIEGEL (R.W.) – Nanostructured materials 3, p. 1 (1993).
- [10] AMIR A. KARIMPOOR, thèse de Master université de Toronto Canada 2001.
- [11] Hamzaoui, thèse de magister, USTHB, Alger 2001.
- [12] Kittel.C, « Introduction des matériaux à l'état solide », Paris (1972)
- [13] Y.G. Yoo, S.C. Yu and W.T. Kim, "Microstructure and magnetic properties of $Cu_{0.8}(Fe_{1-x}Co_x)_{0.2}$ alloy powders manufactured by a mechanical alloying process", J.Appl. Phys. (1996)
- [14] Hugues GUÉRAULT, thèse de doctorat, université Maine 2000.
- [15] Céline D'ORLEANS, thèse de doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg I 2003
- [16] S. Klaumünzer, M.D. Hou, G. Schumacher, L. Chang-Lin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. P 93, 1987.
- [17] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. p 175-177, 2001.
- [18] A. Berthelot, S. Hémon, F. Goubilleau, C. Dufour, E. Dooryhée, E. Paumier, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. p 146. 1998.
- [19] I.M. Lifshitz, M.I. Kaganov, and L.V. Taratanov, J. Nucl. Energy .1960.
- [20] C. Dufour, A.Andouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P.Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter 5, 1993.
- [21] Bean C. P., (1955)
- [22] Begin Colin.S, Wolf.F, G.Legoer, physique VI, France (1997),
- [23] Paul Costa, «Structure et élaboration de nanomatériaux », traité des matériaux, Technique de l'ingénieur septembre 2001.
- [24] Fritch (2002), <http://www.fritch.com>.
- [25] Friedman.H, Chrzon.D.C, physical review lett, volume 81 N°13 (2001).
- [26] Article wikipédia, <http://fr.wikipedia>.
- [27] Sophie GALDEANO, thèse de doctorat, université Paris 7 (2001).
- [28] Rawers.J.C and Krabbe.R,Cook, D.C and King.T.H, Nanostuct. Mat 12 (1997)
- [29] Marie- Claire FROMEN, thèse de doctorat, Toulouse 2003.
- [30] J.Y. Huang, Y.K. Wu, and H.Q. Ye, "Deformation structures in ball milled copper", (1996)
- [31] D. LANDOLT. «Traité des matériaux», vol 12, «Corrosion et chimie de surface des métaux». PPUR LAUSAN 1997
- [32] P. WUITHIER «génie chimique».Partie corrosion. Paris 1972.
- [33] C. SELIM. A. M^{ED} SALAH «Le pouvoir d'inhibition des quelques composés organiques et inorganiques contre la corrosion d'acier dans le milieu acide».PFE Guelma. 1993.
- [34] J. BERNARD ; A. MICHEL. J. PHILIBERT ; J. TALBOT «Métallurgie générale». Partie corrosion. Edition MASSON 1969.

- [35] LAREDJ.SAMIA. «Corrosion acide d'un acier au carbone ; efficacité inhibitrice de enzotriazdle». Thèse de Magister, Blida 2002.
- [36] B. SUTTER. « La corrosion, différentes formes, prévention ».Les conférences du C.E.T.I.M.
- [37] JEAN LOUIS CROLET et GERARD BERANGER « Corrosion en milieu aqueux des métaux CO. N.Y. 1967.
- [39] SYLVAIN AUDISIO, HENRI MAZILLE, JEAN PIERRE MILLET CHISTIANE SENIKI, PIERRE EICHNER, ALAIN FERAT et GERARD ROBERT.
« La corrosion et alliages »Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux Métalliques.M150.
- [38] M. G FONTANA ; N. D. GREEN« Corrosion Engineering ». MC. GRAW HILL dans l'industrie chimique » U. I. C - I. N.S.A – Lyon.
- [40] M^{me} CHANTAL COMPERE et M. LIONEL LEMOINE « Cas de corrosion marine, d'alliage métallique ». I. FERMER, laboratoire matériaux, les conférences du C.E.T.L.
- [41] H. H. HULIG «Corrosion and corrosion control ». J. Wiley et Sons, p.352 ^{ème} édition 1971.
- [42] G. V. AKIMOV. « Théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux». Edition Dunod 1957
- [43] R.PERRIN et J-P. SCHAREF «Chimie industrielle». «La méthodologie d'étude des Procèdes de l'industrie chimique». Edition MASSON Paris 1995.
- [44] .J.PHILIBERT ; A. VIGNER, Y.BRECHET, P. COMBARDE. « Métallurgie de minerai Au matériau».Edition Masson Pans 1998.
- [45] WWW.univ-tln.fr/Lanza/chapitre 1. Htm.
- [46] G. AISSA. «L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X52 ».
- [47] TAFEL. J. Z. phisik. Chem (D), p 241.
- [48] M.G. FONTANA. Partie Corrosion. Volume -27- n° 4 - Avril 1971.
- [49] T. P HOAR. Rapport cité par la revue anticorrosion ; Août 1972 (Educationnal - service) « Methods and materials ».
- [50] G. WRANGLLEN ; » An introduction to corrosion and protection of metals ». institute for metals .Stockholm 1972.
- [51] CHRISTIAN FIAUD, « Les inhibiteurs de corrosion ». Laboratoire de corrosion de l'école nationale supérieure de chimie de Paris. Technique de l'ingénieur. Traité métallurgique.
- [52] HEITZ. E. « Monitoring corrosion inhibition in practise » 4^{ème} symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion Ferrare 1975.
- [53] MERCER (A. D), « Testing technique in corrosion inhibition » 6^{ème} symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p 329, Ferrare 1985.
- [54] CARPANI. A, EPELBOIN. I, MOREL. P et TAKENOUTI. H
« Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion », 4^{ème} symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare 1975 p 217.
- [55] M^{me} CHRISTIANE SENICK1 « Etude de la corrosion humide et de la protection contre cette corrosion à partir de méthodes électrochimiques » I.N.S.A
- [56] M^{elle} MAHTOUT LEILA « Thèse de magistère. U.S.T.H.B » 1993
- [57] B. Baroux, G. Béranger, C. Lemaitre, « les aciers inoxydables », Chap. 5. p. 163-182, Physique (1990).

ANNEXES

RESUME

L'étude et la réalisation des nanomatériaux font à l'heure actuelle l'objet d'une attention scientifique très soutenue. Atteindre la taille nanométrique ouvre en effet de nouvelles perspectives tant fondamentales que technologiques. L'objectif de cette thèse est de corréler les conditions d'élaboration des propriétés électrochimiques à travers l'étude des différents échantillons du nanomatériau Fer Cobalt selon le temps de broyage et selon la concentration du cobalt.

Par électrochimie, méthode peu onéreuse, nous avons au début élaborer des échantillons nanostructurés par la mécanosynthèse pour la caractérisation, puis nous avons étudié la tenue de ces échantillons à la corrosion.

Le comportement électrochimique de nos échantillons en NaCl 0.3M a présenté une bonne tenue en général.

Ceci a mené à une discussion concernant des aspects selon la taille des grains et selon la présence du Cobalt dans notre alliage.

ABSTRACT

The study and the realization of nanomaterials are the subject at the present time of a very constant scientific attention. To reach the nanometric size indeed opens new prospects as well fundamental as technological. The objective of this thesis is to correlate the conditions of development of the electrochemical properties through the study of different the samples from the nanomaterial Fer Cobalt according to time's of crushing and the concentration of cobalt.

By electrochemistry, method not very expensive, we have at the beginning to work out samples nanostructurés by the mécanosynthèse for the characterization, then we have to study the behaviour of these samples to corrosion.

The electrochemical behavior of our NaCl 0.3M samples had a good behaviour in general.

This led to a discussion concerning of the aspects according to the size of the grains and the presence of Cobalt in our alloy.

ANNEXE A

Bilan d'énergie et approximation de Tafel

Bilan d'énergie :

On peut exprimer le bilan d'énergie sous la forme :

$$\mu_{(M)} = \mu_{(M^{n+})} - nFE \quad (1)$$

$-nFE = \Delta G$ est la variation d'enthalpie libre de la réaction, elle représente l'énergie électrique mise en œuvre pour soustraire du métal n électrons

Le potentiel chimique d'un constituant est lié à l'activité a de celui-ci dans le milieu considéré suivant :

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln a \quad (2)$$

R : constante des gaz parfait

T : température absolue

μ_0 : potentiel chimique standard

Par combinaison des équations (1) et (2) et si l'on admet que l'activité du métal est constante, on obtient :

$$\mu_{0(M^{n+})} + RT \cdot \ln a_{(M^{n+})} - nFE = \mu_{0(M)} + Cte \quad (3)$$

D'où

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (4)$$

E_0 : potentiel normal caractéristique du système M/M^{n+} correspondant à une activité

$a_{M^{n+}} = 1$.

Cette relation peut s'écrire à 20°C en utilisant les logarithmes décimaux ; en donnant la loi de Nerst :

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log a_{M^{n+}} \quad (5)$$

D'une manière générale, pour un équilibre :

Réducteur oxydant + ne⁻

Ou les deux constituants sont en solution, le potentiel s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (6)$$

E₀ : potentiel normal du couple Ox/Red

Approximation de Tafel :

Dans le cas particulier où les potentiels d'équilibre E_{th1} et E_{th2} sont suffisamment différents et où I_{o1} et I_{o2} sont d'un même ordre de grandeur, le potentiel mixte est alors suffisamment éloigné des deux potentiels d'équilibre E_{th1} et E_{th2} si bien que les conditions de Tafel soient vérifiées au cours de la polarisation de l'électrode mixte, dans l'intervalle | E₁ - E₂ |.

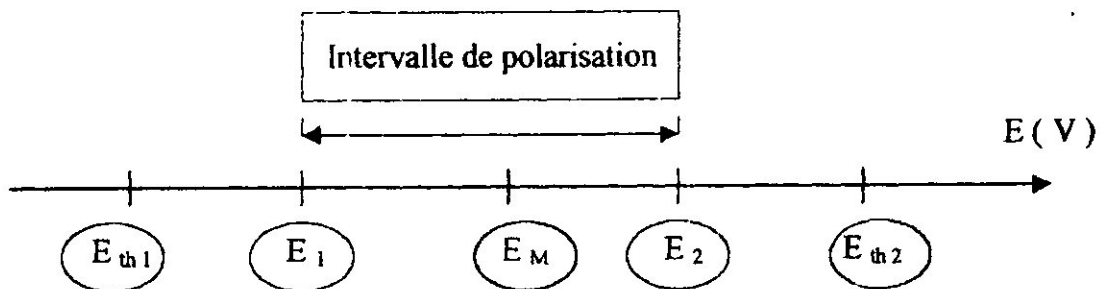


Figure - - : Schéma de l'intervalle de polarisation | E₁ - E₂ | d'une électrode mixte par rapport aux potentiels des électrodes simples E_{th1} et E_{th2}.

Tout potentiel E ∈ | E₁ - E₂ | doit vérifier les conditions de Tafel.

Simultanément par rapport aux deux électrodes simples.

Ainsi, à tout potentiel E de cet intervalle, la réduction de Ox_1 et l'oxydation de Red_2 peuvent être négligées respectivement par rapport à l'oxydation de Red_1 et la réduction de Ox_2 .

Ainsi donc :

$$I_{01} \exp\left(\frac{-\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \ll I_{01} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \quad (7)$$

$$I_{02} \exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \ll I_{02} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \quad (8)$$

L'équation (94) devient

$$I = I_{01} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) - I_{02} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \quad (9)$$

Compte tenu des équations (III-9) et (III-10), l'équation (9) peut se mettre sous la forme :

$$I = I_{01} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E - E_{th1})}{RT}\right) - I_{02} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E - E_{th2})}{RT}\right) \quad (10)$$

• A l'état stationnaire :

$E = E_M$ et $I = 0$ Le courant d'oxydation de Red_1 devient égal au courant de réduction de Ox_2 La valeur commune de ces deux courants définit un courant constant I_{corr} appelé le courant de corrosion pour des électrodes mixtes, on aura donc :

$$I_{corr} = I_{01} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E_M - E_{th1})}{RT}\right) = I_{02} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E_M - E_{th2})}{RT}\right) \quad (11)$$

En introduisant E_{corr} et I_{corr} on obtient :

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E_{corr} - E_{th1})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E_{corr} - E_{th2})}{RT}\right) \right] \quad (12)$$

En introduisant Equation (97) devienne on aura :

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \pi}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

ANNEXE C

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Comportement à la corrosion :

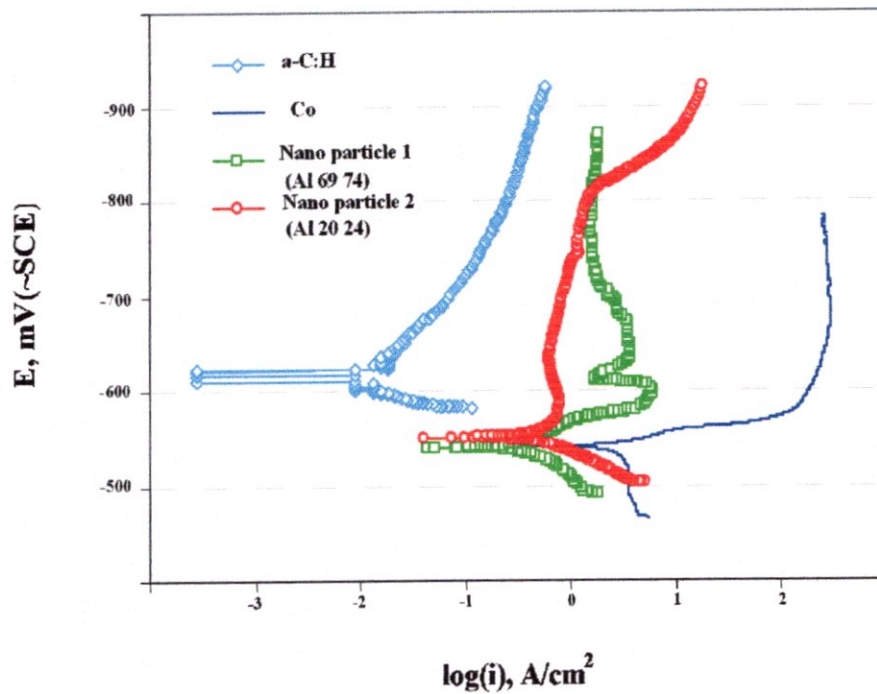


Fig -VI - Courbes potentiodynamique de polarisation

Le schéma montre les courbes potentiodynamique de polarisation pour *a - C:H pur*, *Co pur*, Les nanoparticules *AL 2024*, et *AL 6974* dans le soluté de *NaCl 3.5%*. Les résultats de la corrosion correspondante des échantillons sont énumérées dans le tableau.

samples	Microstructure	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	Rp kΩ cm ²
Co	Micro crystal	-378.8	0.014	1.5
Nano particle 1	Nano column	-304.9	2.5×10^{-3}	11.2
Nano particle 2	Nano particle	-246	8.3×10^{-4}	61.1
<i>a-C:H</i>	amorphous	142	2.0×10^{-7}	*

* The value is beyond the detecting range of the instrument.

Tableau -VI – Valeurs expérimentales de la corrosion

RESUME

L'étude et la réalisation des nanomatériaux font à l'heure actuelle l'objet d'une attention scientifique très soutenue. Atteindre la taille nanométrique ouvre en effet de nouvelles perspectives tant fondamentales que technologiques. L'objectif de cette thèse est de corrélérer les conditions d'élaboration des propriétés électrochimiques à travers l'étude des différents échantillons du nanomatériau Fer Cobalt selon le temps de broyage et selon la concentration du cobalt.

Par électrochimie, méthode peu onéreuse, nous avons au début élaborer des échantillons nanostructurés par la mécanosynthèse pour la caractérisation, puis nous avons étudié la tenue de ces échantillons à la corrosion.

Le comportement électrochimique de nos échantillons en NaCl 0.3M a présenté une bonne tenue en général.

Ceci a mené à une discussion concernant des aspects selon la taille des grains et selon la présence du Cobalt dans notre alliage.

ABSTRACT

The study and the realization of nanomaterials are the subject at the present time of a very constant scientific attention. To reach the nanometric size indeed opens new prospects as well fundamental as technological. The objective of this thesis is to correlate the conditions of development of the electrochemical properties through the study of different the samples from the nanomaterial Fer Cobalt according to time's of crushing and the concentration of cobalt.

By electrochemistry, method not very expensive, we have at the beginning to work out samples nanostructurés by the mécanosynthèse for the characterization, then we have to study the behaviour of these samples to corrosion.

The electrochemical behavior of our NaCl 0.3M samples had a good behaviour in general.

This led to a discussion concerning of the aspects according to the size of the grains and the presence of Cobalt in our alloy.

RESUME

L'étude et la réalisation des nanomatériaux font à l'heure actuelle l'objet d'une attention scientifique très soutenue. Atteindre la taille nanométrique ouvre en effet de nouvelles perspectives tant fondamentales que technologiques. L'objectif de cette thèse est de corréler les conditions d'élaboration des propriétés électrochimiques à travers l'étude des différents échantillons du nanomatériau Fer Cobalt selon le temps de broyage et selon la concentration du cobalt.

Par électrochimie, méthode peu onéreuse, nous avons au début élaborer des échantillons nanostructurés par la mécanosynthèse pour la caractérisation, puis nous avons étudié la tenue de ces échantillons à la corrosion.

Le comportement électrochimique de nos échantillons en NaCl 0.3M a présenté une bonne tenue en général.

Ceci a mené à une discussion concernant des aspects selon la taille des grains et selon la présence du Cobalt dans notre alliage.

ABSTRACT

The study and the realization of nanomaterials are the subject at the present time of a very constant scientific attention. To reach the nanometric size indeed opens new prospects as well fundamental as technological. The objective of this thesis is to correlate the conditions of development of the electrochemical properties through the study of different the samples from the nanomaterial Fer Cobalt according to time's of crushing and the concentration of cobalt.

By electrochemistry, method not very expensive, we have at the beginning to work out samples nanostructurés by the mécanosynthèse for the characterization, then we have to study the behaviour of these samples to corrosion.

The electrochemical behavior of our NaCl 0.3M samples had a good behaviour in general.

This led to a discussion concerning of the aspects according to the size of the grains and the presence of Cobalt in our alloy.