



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

Rapport de Stage

MASTER DE PHYSIQUE

Présenté par

M^r LOUTIS Sid Ali

sur le sujet intitulé :

« Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium traité »

Travail soutenu le 27 décembre 2020 devant le jury suivant :

LALAM Fadila	Présidente
BOUDINAR Salem	Rapporteur
ELKECHAI Aziz	Examineur

Année universitaire: 2019 / 2020

Remerciements

Ce mémoire de Master a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

En premier lieu, je tiens à remercier mon encadreur Mr. BOUDINAR.S, d'avoir accepté d'être mon promoteur et pour l'aide qui m'a apporté, ainsi que Mme. BENBRAHIM.N qui m'a donné l'occasion de côtoyer et de découvrir le domaine d'électrochimie.

Je remercie Mr. MERZOUK.T ingénieur de LPCM d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires afin de réaliser ce travail.

Je tiens aussi à remercier Mr. KADRI et Mr. SAIFIA pour leurs aides et leurs conseils

Enfin je remercie tous ceux qui m'ont encouragé durant la période de mon stage, amis et profs.

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Présentation de l'aluminium.....	02
I.2. Propriétés et utilisation de l'aluminium et ses alliages.....	04
I.2.1. La légèreté.....	04
I.2.2. La conductivité thermique.....	04
I.2.3. La conductivité électrique.....	04
I.2.4. L'aptitude au traitement de surface.....	04
I.2.5. La tenue à la corrosion.....	05
I.3. La diversité des alliages de l'aluminium.....	05
I.4. La corrosion de l'aluminium et ses alliages.....	05
I.4.1. Définition de la corrosion.....	06
I.4.2. Formes de corrosion de l'aluminium.....	06
1. Corrosion généralisée (ou uniforme).....	06
2. Corrosion par piqûres.....	07
2.1. Initiation et propagation de la piqûre.....	08
3. Corrosion transcristalline et intercristalline.....	10
4. Feuilletante.....	11
5. Corrosion sous contraintes.....	11
6. La corrosion à la ligne d'eau.....	12
I.4.3. Facteurs de la corrosion.....	13
I.4.4. Les protections contre la corrosion.....	14

Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

II.1. Techniques physiques.....	15
II.1.1. Microscopie Electronique à Balayage.....	15
II.1.2. La Diffraction des Rayons X.....	15
II.2. Techniques électrochimiques.....	16
II.2.1. Potentiel en circuit ouvert.....	16
II.2.2. Polarisation potentiodynamique.....	18
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	20

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Démarche expérimentale.....	23
III.2. Caractérisation de l'aluminium.....	24
III.3. Caractérisation électrochimique	26
III.3.1. Potentiel libre	28

III.3.2. Mesures d'impédance	28
III.3.3. Courbes potentiodynamiques	29
III.4. Caractérisation morphologique.....	30
III.5. Conclusion.....	33
Conclusion générale	
Références bibliographiques.....	34
Annexe.....	35

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Structure cristalline de l'Aluminium	02
Figure I.2 : Abondance des éléments dans la croûte terrestre.....	02
Figure I.3 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075 T7351, après 2 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na_2SO_4 + 0,1 M de NaCl.....	07
Figure I.4 : Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'Aluminium.....	10
Figure I.5 : Corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 T351, après 24 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na_2SO_4 + 0,1 M de NaCl.....	11
Figure I.6 : Photomicrographie MEB d'un alliage 2024 T351 développant de la corrosion feuilletante	11
Figure I.7 : Fractographie MEB montrant le site de nucléation primaire d'une éprouvette d'un alliage 2024-T3 (6 h d'exposition).....	12
Figure II.1 : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) «ESEM Philips XL30».....	15
Figure II. 2 : Deux plans de la famille des plans (hkl) représentés en condition de diffraction.....	15
Figure II. 3 : Courbe Théorique E_{corr} en fonction de temps	17
Figure II. 4 : Courbes de polarisation et de Tafel d'un système redox à l'équilibre.....	19
Figure II. 5 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	20
Figure II. 6 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire.....	22
Figure III.1 : Dispositif de mesures électrochimiques	23
Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X de l'aluminium de base.....	25
Figure III.3 : Caractérisation par le MEB de la surface de l'aluminium à étudier.....	25
Figure III.4 : Evolution du potentiel libre au cours du temps des échantillons.....	27
Figure III.5 : Diagrammes d'impédance des échantillons étudiés obtenu à potentiel de circuit ouvert.....	28
Figure III.6 : Courbes de polarisation obtenues lors de l'immersion des échantillons.....	29
Figure III.7 : Image MEB de la surface de l'aluminium après 4h d'immersion dans NaCl (3%).....	31
Figure III.8 : Image MEB de la surface de l'aluminium anodisé à 40V pendant 1h.....	31
Figure III.9 : Images MEB de la surface de l'aluminium (A) anodisé à 40 V sans immersion, (B) 40V(C) 40V et colmaté après 4h d'immersion dans NaCl (3%).....	32

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.1 : Propriétés de l'Aluminium non allié.....</i>	<i>03</i>
<i>Tableau I. 2 : Familles d'alliages d'Aluminium.....</i>	<i>05</i>
<i>Tableau II. 2 : Potentiel de dissolution (mV/ESC) dans l'eau de mer naturelle en mouvement à 25°C</i>	<i>18</i>
<i>Tableau II.1 : Composition de l'alliage de l'aluminium en pourcentage massique</i>	<i>24</i>
<i>Tableau III.2 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation.....</i>	<i>30</i>

Introduction générale

L'aluminium et ses alliages occupent actuellement une place très importante dans plusieurs domaines industriels à savoir l'automobile, l'aéronautique,...etc. En effet, l'utilisation des matériaux légers ayant de bonnes propriétés mécaniques et recyclables présente une alternative des matériaux couramment utilisés en l'occurrence les aciers. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient d'être très sensibles aux phénomènes de corrosion. Afin d'y remédier, plusieurs solutions ont été proposées parmi elles la conversion de la surface de l'alliage.

Le procédé le plus couramment utilisé est l'anodisation électrochimique (oxydation anodique). Cette dernière permet la formation d'un film poreux d'oxydes de quelques micromètres à la surface de l'alliage.

Dans ce travail, nous avons tenté de traiter la surface de l'aluminium par anodisation électrochimique dans un bain d'acide oxalique et l'évaluation de son comportement à la corrosion dans un milieu NaCl (3%)

Ce mémoire de master s'articule autour de trois chapitres :

Le **premier chapitre** comporte un aperçu bibliographique sur les alliages d'aluminium suivi d'une description des différentes formes de corrosion et les principaux traitements de surface utilisés pour la protection des alliages d'aluminium.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la description des différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

Le **troisième chapitre** traite la présentation et la discussion des résultats.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1 Présentation de l'aluminium

L'aluminium est le métal le plus répandu dans la nature avec 8% de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium.

L'aluminium de symbole Al et de numéro atomique 13 se situe à la treizième colonne dans le tableau périodique, il cristallise dans une structure cubique à face centrée. C'est un métal malléable, argenté, peu altérable à l'air [1] et peu dense.

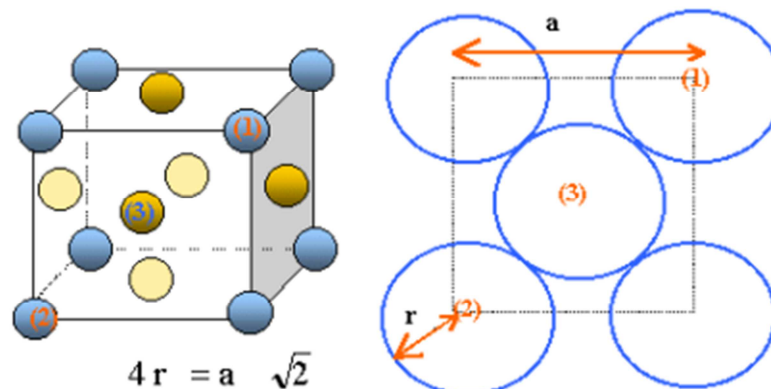


Figure I.1 : Structure cristalline de l'aluminium [2]

À l'état naturel l'aluminium se trouve combiné à plus de 270 minéraux différents. Son minerai principal est la bauxite, qui est une roche riche en aluminium (45 à 60%), il y est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine. Il peut aussi être extrait de la néphéline, de la leucite, de la sillimanite, de l'andalosite et de la muscovite.

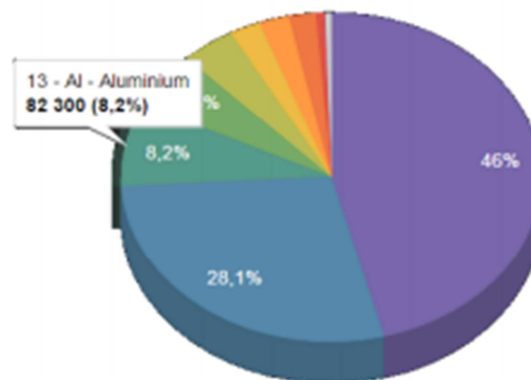


Figure I.2 : Abondance des éléments dans la croûte terrestre. [2]

Sa production industrielle n'a commencé qu'au début du 20^{ème} siècle. Il est classé comme le métal le plus utilisé après le fer et les aciers [3]. La production d'aluminium se fait principalement par l'électrolyse ignée de l'alumine dans la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à

environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone [4]. L'aluminium industriel contient généralement 0.5% d'impuretés (principalement Fe et Si), mais il peut être obtenu presque pur par raffinage électrolytique (Al > 99.99%) [5]. Ces impuretés ont différents effets sur les propriétés électriques et mécaniques. Les propriétés d'aluminium peuvent être améliorées en ajoutant des éléments d'additions tels que le Mg, Si, Mn, Cu.

L'aluminium s'auto-passive naturellement par la formation d'une couche d'alumine Al₂O₃ imperméable de quelques nanomètres le protégeant de la corrosion. L'oxydation de l'aluminium doit être techniquement contrôlée dans les processus industriels ; elle est mise à profit dans certains d'entre eux, les deux principaux sont l'oxydation rapide amplifiée forcée anodique électrolytique et le colmatage rapide par hydratation à chaud.

Sa légèreté, sa résistance à la corrosion, sa mise en forme variée et sa coloration durable ont fait de lui un matériau important et très utilisé dans l'industrie et l'artisanat, malgré la technicité de sa mise en œuvre, sous forme pure ou alliée, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive a fait de lui également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique ; il est ainsi utilisé pour accroître la puissance explosive du nitrate d'ammonium. Le Tableau I.1 résume quelques propriétés physiques de l'aluminium.

Propriétés	Unité	valeur	remarque
Numéro atomique		13	
Masse volumique ρ	Kg.m ⁻³	2698	
Point de fusion	°C	660,45	Sous 1013.10 ⁻³ bar
Point d'ébullition	°C	2056	Sous 1013.10 ⁻³ bar
Pression de vapeur	Pa	3,7.10 ⁻³	à 927 °C
Energie interne massique U	J.kg ⁻¹	9,98.10 ⁵	
Capacité thermique massique C _p	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	897	à 25°C
Conductivité thermique λ	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	237	à 27°C
Coefficient de dilatation α_1	10 ⁻⁶ k ⁻¹	23,1	à 25°C
Résistivité électrique ρ	10 ⁻⁹ Ω.m	26,548	à 25°C
Susceptibilité magmatique K		0,6.10 ⁻³	à 25°C
Module d'élasticité longitudinal E	Mpa	69000	
Coefficient de poisson ν		0,33	

Tableau I.1 : Propriétés de l'Aluminium non allié [3]

I.2 Propriétés et utilisation de l'aluminium et ses alliages

Le développement des applications de l'aluminium et de ses alliages s'explique par leurs propriétés : la légèreté, la conductivité thermique et électrique, l'aptitude au traitement de surface, la tenue à la corrosion, la facilité de mise en œuvre et le recyclage.

I.2.1 La légèreté

L'aluminium est le plus léger de tous les métaux, sa masse volumique est de 2700kg.m^{-3} , elle est trois fois moindre que celle des aciers ; la masse volumique des alliages d'aluminium est compris généralement entre 2600 et 2800 kg.m^{-3} .

I.2.2 La conductivité thermique

L'aluminium non allié a une excellente conductivité thermique de l'ordre de 60% de celle du cuivre.

I.2.3 La conductivité électrique

Elle est de l'ordre des deux tiers de celle de cuivre. De ce fait, ce métal est utilisé dans les câbles téléphoniques souterrains et sous marins, dans la réalisation des postes blindées isolées sous hexafluorure de soufre (SF_6), pour la protection contre les champs électrique ou magnétiques [3].

I.2.4 L'aptitude au traitement de surface

Les traitements de surface sur l'aluminium ont plusieurs objectifs, parmi lesquels :

- La protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion naturelle est jugée insuffisante comme dans le cas des alliages au cuivre des familles 2000 et 7000
- La pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqures ou le noircissement.
- La modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle.
- La décoration du métal.

I.2.5 La tenue à la corrosion

L'aluminium a la particularité d'avoir une très bonne résistance à la corrosion ce qui conserve mieux l'aspect de matériel et une très bonne tenue au contact de l'eau, c'est une observation que Saint-Claire Deville avait remarqué à la fin de dix-huitième siècle, cette particularité de ce matériau explique son large emploi dans la construction navale, l'industrie aéronautique et automobile etc. Notons qu'une anodisation de quelques micromètres permet de conserver les propriétés optiques, la réflectance et les propriétés décoratives [3].

I.3. La diversité des alliages de l'aluminium

Les alliages d'aluminium sont très nombreux et variés quant à leurs compositions, à leurs propriétés et à leurs usages.

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer des alliages de plus en plus performants selon l'usage. De ce fait on trouve sept familles d'alliages de carroyage et de moulage, le tableau I.2 résume les différentes familles de ces alliages :

Elément d'alliage	Famille des moulés	Famille des corroyés
Aucun	10000	1000
Cuivre	20000	2000
Manganèse		3000
Silicium	40000	4000
Magnésium	50000	5000
Magnésium et Silicium		6000
Zinc (et cuivre)	70000	7000

Tableau I.2 : Familles d'alliages d'Aluminium [3]

I.4 La corrosion de l'aluminium et ses alliages

Les premiers essais de corrosion connus sur l'aluminium ont commencé vers 1890, à partir du moment où ce métal fut disponible en quantité suffisante pour envisager des applications dans le bâtiment et dans les ustensiles des cuisines. C'est ainsi que les premiers essais de tenue à l'eau de pluie, au contact de plusieurs liquides alimentaires : bière, café, thé, furent entrepris dès le début des années 1890 [6].

I.4.1 Définition de la corrosion

La corrosion, du latin “corrosus”, signifie ronger et attaquer c’est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. C’est une destruction non voulue des métaux sous l’action de milieux corrosifs [7]. Ce phénomène est un problème de surface ou plus précisément d’interface entre un métal et un milieu agressif, liquide ou gazeux. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, qui rend un matériau inutilisable pour une application prévue. La corrosion d’un métal ou d’un alliage peut être de différentes formes et elle peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun des types de corrosion. On distingue trois types de corrosion, chimique, électrochimique et corrosion bactérienne.

I.4.2 Formes de corrosion de l’aluminium

Exposé à l’air, l’aluminium se recouvre instantanément d’une fine couche d’hydroxyde d’alumine $Al(OH)_3$ transparente, continue, adhérente et protégeant le métal contre l’oxydation. Le film de cet oxyde est relativement stable dans les solutions aqueuses. La résistance de ce film diminue de manière drastique dans les solutions alcalines et acides. La corrosion de l’aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus au moins visibles à l’œil nu ; on distingue la corrosion généralisée (ou uniforme), la corrosion par piqûre et la corrosion sous contraintes etc...

1. Corrosion généralisée (ou uniforme)

Elle se développe sous forme de micropiqûres de l’ordre de micromètre. Elle se traduit par une diminution d’épaisseur uniforme et régulière de toute la surface du métal.

Dans les milieux très acides ou très alcalins dans lesquels la solubilité du film d’oxyde naturel est grande, l’aluminium rencontre cette forme de corrosion, la vitesse de dissolution peut varier de quelques micromètres par an à quelques micromètres par heure selon la nature de l’acide ou de la base (le silicate de soude ralentit très sensiblement la vitesse de dissolution de l’aluminium dans les milieux alcalins).

On peut déterminer facilement la vitesse de corrosion généralisée par la mesure de la perte de masse en appliquant la relation de Faraday (**relation 1**) ou par celle de dégagement d’hydrogène [8]; c’est une donnée utile pour connaître la vitesse de dissolution de l’aluminium dans des bains de décapage.

$$m = \frac{1}{96500} \frac{A}{n} It \quad (1)$$

m : est la masse ;

A : la masse atomique du métal (27 pour l'Aluminium) ;

n : la valence (3 pour l'Aluminium) ;

I : intensité de courant en ampères, en l'occurrence i_{corr} ;

t : le temps en seconde ;

2. Corrosion par piqûres

C'est un phénomène très complexe dont le mécanisme n'est pas encore totalement connu, mais on connaît les conditions dans lesquelles elle est initiée, se propage et comment elle est ralentie. Elle se traduit par la formation des cavités aux formes irrégulières sur la surface du métal. Le diamètre de ces cavités et leurs profondeurs varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, aux milieux et aux conditions de service.

Dans les milieux où le pH avoisine la neutralité dans les milieux naturels : eaux de surface eau de mer, humidité de l'air, l'aluminium est sensible à cette forme de corrosion par piqûres, lesquelles sont recouvertes de postules blanches volumineuses et gélatineuse d'un gel de hydroxyde d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$.

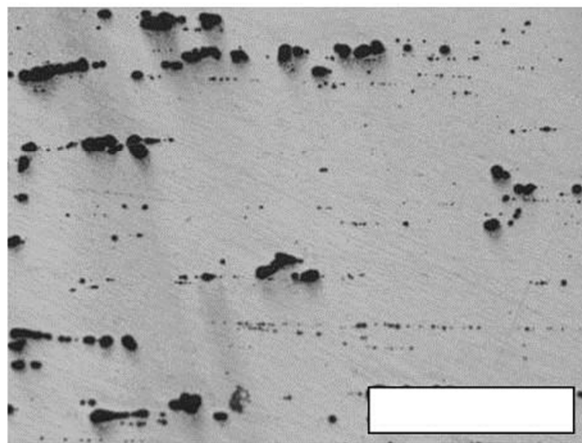


Figure I.3 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075 T7351, après 2 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na_2SO_4 + 0,1 M de NaCl [9].

a) Initiation et propagation de la piquûre

L'aluminium étant un métal passif, il est sensible à la corrosion localisée qui résulte d'une rupture locale de film passif [10]. Elle se développe suivant des mécanismes électrochimiques très complexes qui ne sont pas encore élucidés et dont la portée pratique est encore limitée [11]. Deux phases sont distinguées dans la corrosion par piquûres :

➤ *Phase d'amorçage*

Il est bien connu que la corrosion par piquûres se développe en milieu chloré. Il y a adsorption des Cl^- dans le film d'oxyde naturel [12], suivie d'une rupture de celui-ci avec formation des fissures de tailles de quelques nanomètres. Beaucoup de piquûres sont très rapidement initiées, mais la plupart s'arrête au bout de quelques jours ; des essais de polarisation montrent que les piquûres qui s'arrêtent, se passivent rapidement.

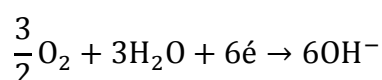
➤ *Phase de propagation*

Seule une infime minorité des nombreuses piquûres initiées va continuer à se propager suivant les deux réactions chimiques suivantes [13]:

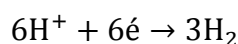
- d'oxydation à l'anode qui est le fond de la piquûre



- de réduction à la cathode, qui est à l'extérieur de la piquûre
- soit de l'eau

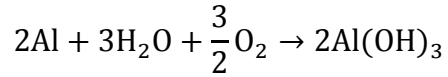


- soit de H^+



Si l'anode est stable et localisée, la corrosion va creuser une cavité (piquûre). La formation des ions OH^- ou la consommation des ions de H^+ aboutissent à créer localement un excès des ions OH^- , donc un pH alcalin.

La réaction globale de la corrosion de l'aluminium par piquûres est :



La dissolution de l'aluminium sous forme des ions Al^{3+} au fond des piqûres crée un champ électrique qui déplace les ions de Cl^- vers le fond des piqûres afin de neutraliser chimiquement la solution et former le chlorure d'aluminium.

L'hydrolyse des chlorures d'aluminium AlCl_3 provoque une acidification du fond de la piqure à $\text{pH} < 3$. Le milieu devient très agressif et cause l'auto-propagation de la piqure.

Les ions Al^{3+} très concentrés au fond de piqure diffusent vers l'ouverture de celle-ci. Il y a précipitation d'hydroxyde d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles de l'hydrogène provenant de la réduction des ions H^+ , pousse l'hydroxyde d'alumine vers l'ouverture de la piqure où il se dépose sous forme de postules blanches.

La vitesse d'approfondissement des piqûres suit la loi :

$$d = K \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

d : profondeur de piqûres

K : constante qui dépend de l'alliage et des conditions de services (nature de l'alliage, température, vitesse de circulation de l'eau, etc.)

t : le temps

La corrosion par piqûres est évaluée selon trois critères :

- ❖ la densité : c'est le nombre de piqûres visibles sur une surface où une longueur représentative.
- ❖ La vitesse d'approfondissement : c'est le critère le plus important puisque c'est de lui que dépendra la durée de service ; elle n'est pas liée à l'épaisseur de métal [14]. La mesure suit un protocole bien défini, elle peut aussi être mesurée par radiographie [15]. Il a été démontré que les piqûres les plus profondes obéissent à la loi de distribution des valeurs extrêmes de Gumbell [16 ,17]

$$\Phi(x) = \exp(-\exp(-J)) \quad (3)$$

avec : $J = \alpha(X-a)$.

Cette loi permet de déterminer la profondeur maximale sur le diagramme de Gumbell.

- ❖ la probabilité de piqûres : la corrosion par piqûres de l'aluminium peut être caractérisée par la probabilité ainsi définie :

$$P = 100 \cdot \frac{N_p}{N} \quad (4)$$

ou :

P : est la probabilité de pique

N_p : le nombre des échantillons présentant des piqûres

N : le nombre des échantillons exposés

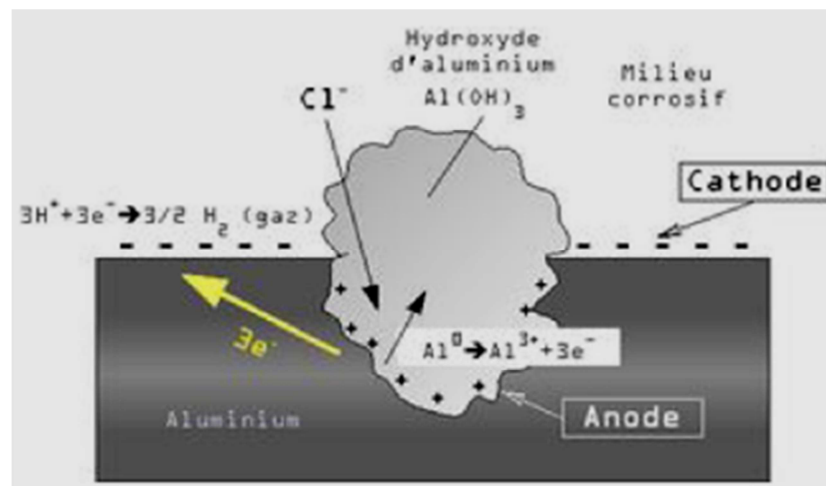


Figure I.4 : Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'Aluminium

3. Corrosion Transcristalline et Intercristalline

À l'échelle du grain, la corrosion peut se propager de deux manières. Soit dans toutes les directions c'est la corrosion transcristalline ou suivant un chemin préférentiel ou la corrosion progresse le long des joints de grains c'est la corrosion intercristalline, elle est causée par une différence de potentiel électrochimique entre le grain lui-même et la zone des joints de grain ou se produisent des précipitations de composés intermétalliques.

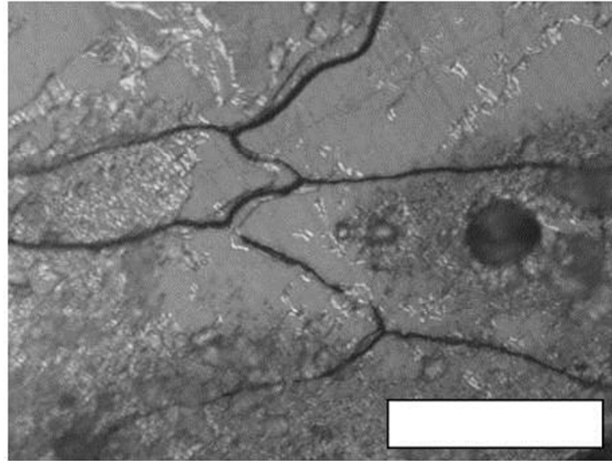


Figure I.5 : Corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 T351, après 24 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na₂SO₄ + 0,1 M de NaCl [9].

4. Feuilletante

C'est une forme de corrosion sélective, qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de laminage ou de filage [18]. Entre ces plans il subsiste de minces feuillets de métal qui ne sont pas attaqués, mais écartés les uns des autres par les produits de corrosion comme les feuilles d'un livre.

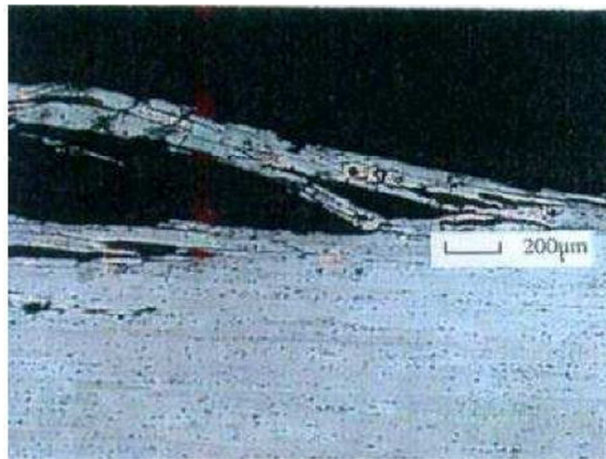


Figure I.6 : Photomicrographie MEB d'un alliage 2024 T351 développant de la corrosion feuilletante [19].

5. Corrosion sous contraintes

Elle est mentionnée pour la première fois en 1922 par H.R. Rawdon, qui établit la relation entre la sensibilité à la corrosion intercrystalline et la corrosion sous contrainte du Duralumin [20]. Cette corrosion résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu

corrosif. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la corrosion sous contrainte des alliages d'aluminium : La propagation électrochimique et la fragilisation par l'hydrogène.

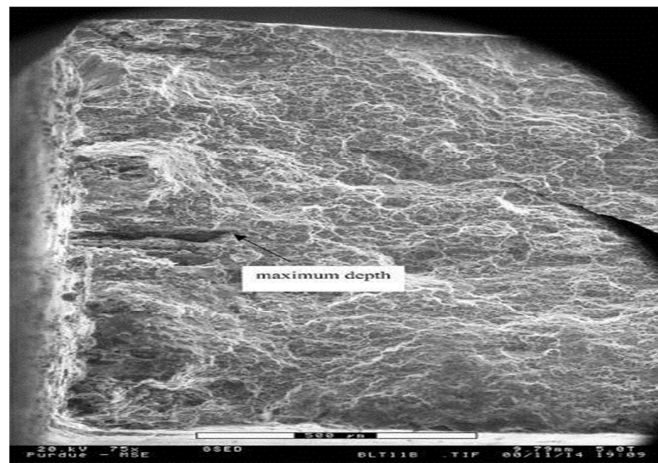


Figure I.7 : Fractographie MEB montrant le site de nucléation primaire d'une éprouvette d'un alliage 2024-T3 (6 h d'exposition) [21].

La figure I.7, montre la photomicrographie MEB d'une surface fracturée d'une éprouvette d'un alliage d'aluminium 2024-T3 après 6 h de corrosion. Il est évident de l'image que les dommages dus à la corrosion étaient présents à plusieurs endroits, et en termes d'apparence générale, il est noté que l'échantillon est affecté par la corrosion sous contrainte.

6. La corrosion à la ligne d'eau

Elle se produit lorsque des structures métalliques sont à demi immergées dans l'eau, une corrosion plus intense localisée dans la partie immergée juste au dessous de la limite air-eau, elle est due à la différence d'aération entre la surface du liquide et la zone située juste au dessous.

7. La corrosion bactériologique

Elle peut être due à :

- a) Des bactéries hétérotrophes, qui ont besoin d'une source organique de carbone pour se développer
- b) Des bactéries autotrophes, capable de croître uniquement aux dépens d'éléments minéraux, en tirant leurs énergies de réactions chimiques ou lumineuses [22]. Pour l'aluminium et ses alliages, on ne connaît pas de bactérie autotrophe.

Le seul cas bien connu de corrosion bactériologique de l'aluminium est celui des réservoirs de carburant des avions à réaction. Le carburant n'est jamais totalement anhydre. Il contient toujours quelques traces d'humidité (75ppm à 25°C), qui se séparent du kérosène et qui

s'accumulent dans des zones difficilement drainables des réservoirs d'avions. Des études ont montré que cette corrosion est due au développement de la bactérie *Cladosporium Resinae* [23]. La prévention de la corrosion bactériologique des réservoirs des avions à réaction est faite à l'aide de la bactéricide soluble dans l'eau comme le chromate de strontium, ou soluble dans le kérosène, comme l'éther monoéthylène glycol.

I.4.3. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux, tels que :

1) *Les facteurs définissant les modes d'attaque :*

- la concentration du réactif
- la teneur en oxygène
- le pH du milieu
- les additions d'inhibiteurs
- la température et la pression

2) *Facteurs métallurgiques :*

- la composition de l'alliage
- le procédé d'élaboration
- les impuretés
- les traitements thermiques et mécaniques et les additions protectrices

3) *Facteurs définissant les conditions d'emploi :*

- l'état de surface et les formes des pièces
- les sollicitations mécaniques
- l'emploi d'inhibiteurs et les procédés d'assemblage

4) *Facteurs dépendant du temps :*

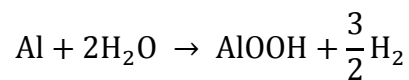
- le vieillissement
- la tension mécanique
- la température et la modification des revêtements protecteurs

I.4.4. Les protections contre la corrosion

Il y a plusieurs manières d'éviter la corrosion d'un métal, modifier les propriétés de surface c'est le cas de boehmitage, des conversions chimiques, de l'anodisation.

Boehmitage

Il consiste à faire croître une couche d'oxyde naturel par réaction avec l'eau à partir de 75°C pour former la boehmite γ -AlOOH ; elle commence sur les joints de grains et progresse ensuite à la surface de métal, la boehmite se forme suivant la réaction :



Cependant, cette couche n'est pas suffisante pour assurer une protection durable.

Conversion chimique :

Le traitement de **conversion chimique** consiste à former une couche d'oxyde de faible épaisseur qui peut atteindre 0,05 à 0,15 μm ; elle peut être obtenue par une simple immersion de l'aluminium dans des bains de phosphatation ou de chromatisation, acides ou basiques [24].

Conversion électrochimique :

La conversion électrochimique de l'aluminium par anodisation est la méthode la plus utilisée pour améliorer la tenue à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. Ce procédé permet la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse (de plusieurs micromètres) que la couche de passivation naturelle de l'aluminium.

Autres méthodes :

Plusieurs autres moyens de protection peuvent être utilisés comme l'isolation de la surface extérieure par un revêtement continu : peinture, vernis ou modifier les propriétés du milieu corrosif par l'ajout des inhibiteurs, ce qui permet de réduire son agressivité vis-à-vis du métal.

Chapitre II :
Techniques et Méthodes
Expérimentales

II.1. Techniques physiques

II.1.1. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique physique d'imagerie. Son principe consiste à construire une image de la surface d'un échantillon à partir des électrons éjectés (secondaires ou rétrodiffusés) du matériau sous l'effet du faisceau primaire. L'énergie de ces électrons dépend directement de l'énergie des électrons primaires et du numéro atomique de l'élément qui interagit avec le faisceau primaire. En microscopie électronique à balayage, plusieurs contrastes peuvent être observés, apportant des informations sur l'échantillon, essentiellement sur sa topographie à l'aide des électrons secondaires et sur la répartition des phases (imagerie en électrons rétrodiffusés).

Les observations au MEB ont été effectuées au laboratoire LPCM de l'UMMTO sur un microscope de type Philips ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) XL30.

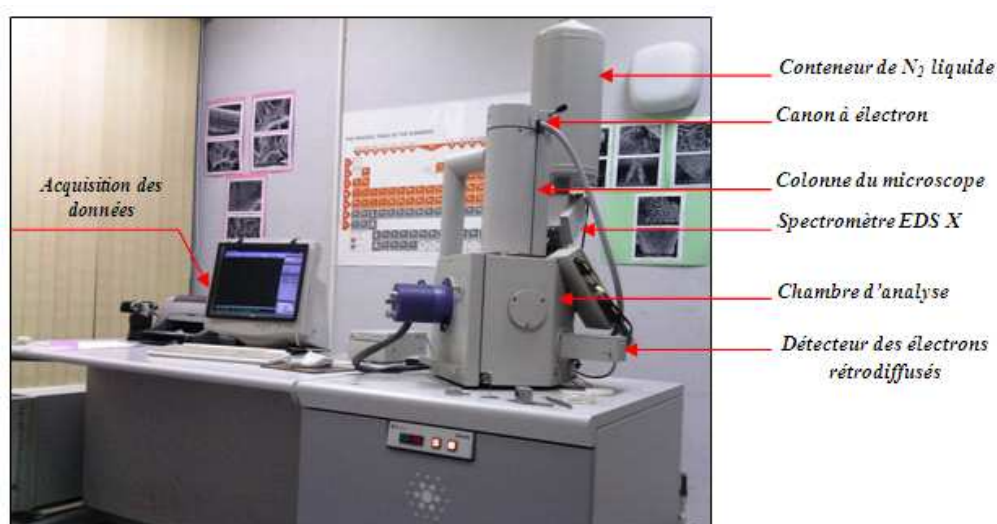


Figure II.1 : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) (ESEM Philips XL30).

II.1.2. La Diffraction des Rayons X (DRX)

La méthode générale de la technique consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers, ce qui caractérise les cristaux, alors ces interférences vont être soit

constructives dans certaines directions c.-à-d. les ondes s'additionnent, soit destructives dans d'autres c.-à-d les ondes s'annulent. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction qui est modélisé par la loi de Bragg (II.1)

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{II.1})$$

où

d_{hkl} : désigne la distance inter-réticulaire des plans de la famille (hkl) ;

θ : est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) ;

λ : la longueur d'onde des photons diffusés ;

Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incidents et diffractés se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans (Figure II.2).

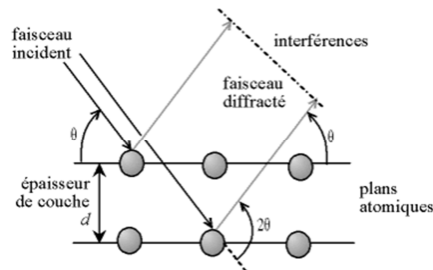


Figure II.2 : Deux plans de la famille des plans (hkl) représentés en condition de diffraction.

II. 2. Techniques électrochimiques

Dans notre travail, nous allons nous intéresser à la méthode de corrosion électrochimique afin d'observer et comprendre les phénomènes électrochimiques qui se manifestent à l'interface de notre échantillon, identifier la corrosion et donner une solution efficace afin de pouvoir protéger notre matériau.

II.2.1. Potentiel en circuit ouvert

Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée. Ce potentiel est appelé également potentiel d'abandon ou potentiel libre. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon appelé également potentiel libre de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint son état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [25]. Il peut prendre plusieurs heures, voir plusieurs jours. Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée. Selon le milieu dans lequel est immergé le matériau l'évolution du potentiel dans le temps peut donner une indication intéressante sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation, la courbe de la figure II.3 illustre des cas classiques,

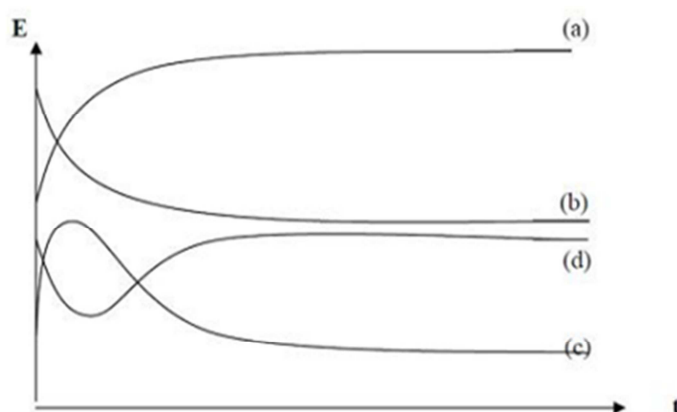


Figure II.3 : Courbe Théorique E_{corr} en fonction de temps

- **Courbe a :** le potentiel devient de plus en plus noble ; le métal ou l'alliage se passive. Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.
- **Courbe b :** Le potentiel devient de moins en moins noble. Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.
- **Courbe c :** le potentiel baisse et remonte ensuite ; il y a attaque suivie de passivation. Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.
- **Courbe d :** c'est le cas d'un métal dont la couche protectrice subit une altération. Le métal se corrode initialement puis se passive.

Métal ou alliage	Potentiel (mV)
Graphite	+90
Acier inoxydable	-100
Argent	-130
Nickel	-200
Étain	-310
Bronze	-360
Cuivre	-360
Plomb	-510
Aluminium (1050A)	-750
Zinc	-1130
Magnésium	-1600

Tableau II. 2 : Potentiel de dissolution (m V/ESC) dans l'eau de mer naturelle en mouvement à 25°C

[26]

II.2.2. Polarisation potentiodynamique (Tafel)

II.2.2.1. La Voltammétrie Linéaire

La voltamétrie linéaire est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes Courant-Tension soit en modes galvanostatique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement [27, 28]. Pour un potentiel E appliqué à l'électrode de travail et variant en fonction du temps, le courant i qui est mesuré en fonction du potentiel E dans le circuit est principalement la somme de deux courants, le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c . Ces courbes $I=f(E)$ obtenues, appelées voltamogrammes, nous renseignent sur la vitesse de la réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange [29]. Pour une réaction sous contrôle d'activation pure, l'équation de Butler-Volmer permet de relier le courant traversant l'électrode à son potentiel.

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta\right) \right) \quad (\text{II.2})$$

- i : densité de courant ($A.m^{-2}$)
- i_0 : densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$)
- α : coefficient de transfert anodique sens Red \rightarrow Ox
- F : nombre de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$)
- R : constante des gaz parfaits ($8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

Relation de TAFEL

Une des composantes (cathodique ou anodique) de la relation de Butler-Volmer devient négligeable devant l'autre lorsque

- $\eta \gg 0$: la composante cathodique est négligeable

$$\text{Log}(i) = \text{log}(i_0) + b\eta \quad b < 0$$

- $\eta \ll 0$: la composante anodique est négligeable.

$$\text{Log}(i) = \text{log}(i_0) + b\eta \quad b > 0$$

- Courbes de Polarisation $I=f(E)$

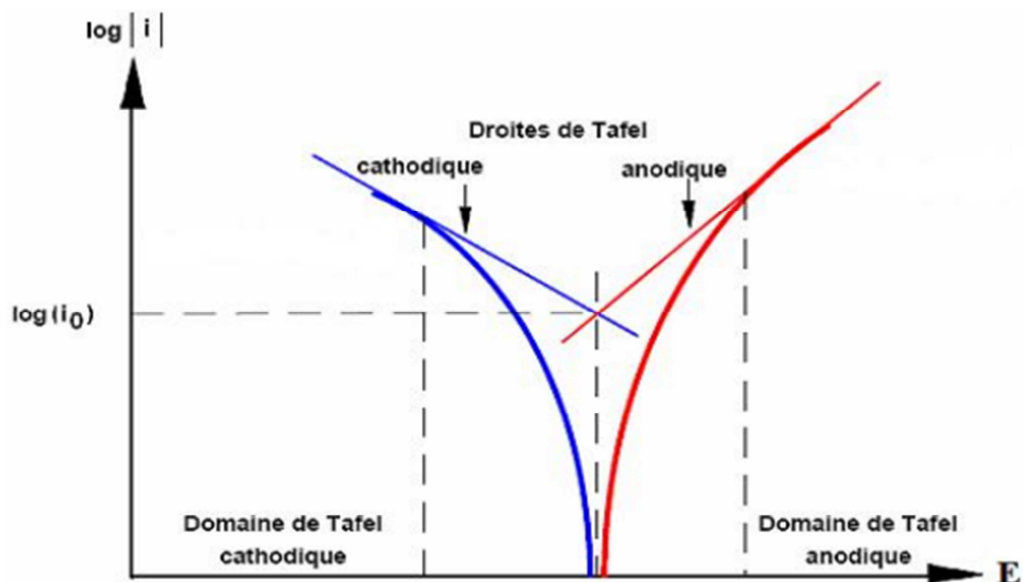


Figure II.4: Courbes de polarisation et de Tafel d'un système redox à l'équilibre

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :



En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré. Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (Figure II.4).

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant (Figure II.5). Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution [30], notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [31]. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique [32].

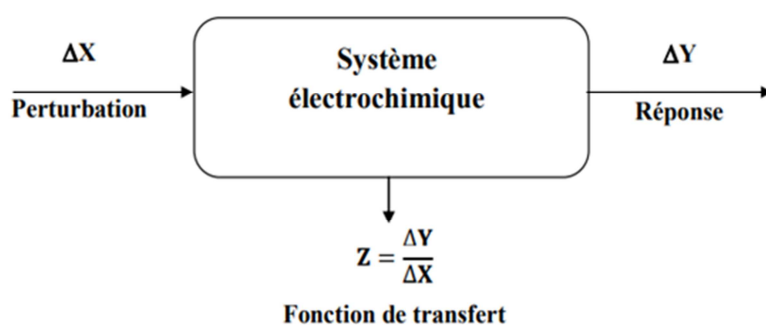


Figure II.5: Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode

de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence [30]. Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal-électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [30, 33] à savoir

- le transfert de charge ;
- le transport de matière ;
- phénomènes d'adsorption et désorption ;

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Pour une impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement sous la forme [34] :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.3})$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.4})$$

ω représente la pulsation en rad.s^{-1} et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$ (voir la relation II.7).

Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [35, 36] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.5})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes ; $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

a) forme algébrique

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.6})$$

b) forme exponentiel

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II.7})$$

- $|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance,
- Z_r et Z_j sont ses parties réelle et imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = \|Z(\omega)\| \cos(\varphi) \quad (\text{II.8})$$

Le module et la phase sont donnés par :

$$\begin{cases} Z(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \\ \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_j}{Z_r} \right) \end{cases}$$

Tapez une équation ici.

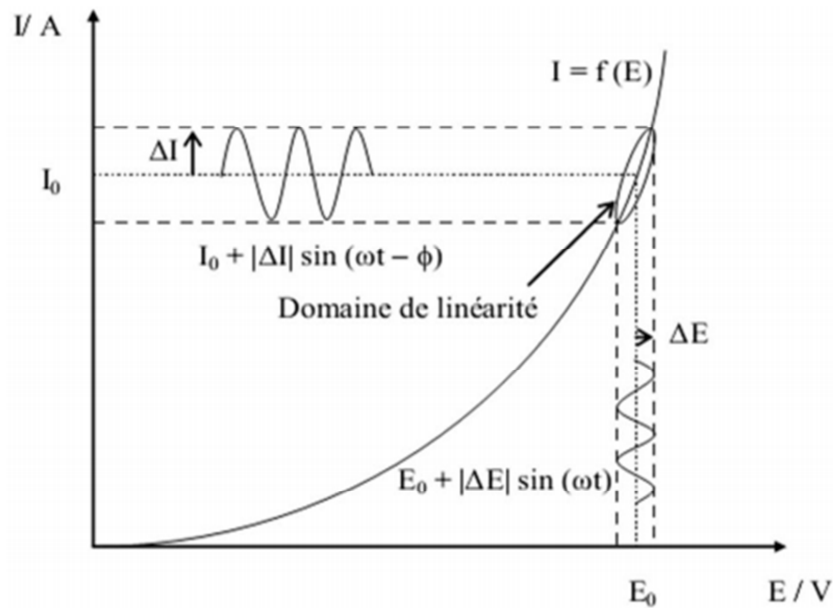


Figure II.6 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Démarche expérimentale

La première étape de notre travail expérimental consiste en un découpage des échantillons de l'aluminium en surfaces de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Pour avoir des surfaces planes et propres, nous avons procédé à un polissage mécanique qui consiste à éroder la surface des échantillons à l'aide de différent papier abrasif de granulométrie décroissante. Par la suite, un polissage de finition est assuré par un feutre imbibé de pate diamantée de différentes tailles ($9,6$ et $1 \mu\text{m}$) jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. Les échantillons sont ensuite rincés successivement dans un bain d'éthanol et d'eau distillée soumis aux ultrasons.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre Pyrex de 150 ml de volume à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule d'électrolyse comporte trois électrodes, une électrode de référence en Ag-Ag/Cl, une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine et une électrode de travail qui représente l'aluminium. Le bain que nous avons utilisé pour suivre le comportement électrochimique de l'aluminium est une solution NaCl à 3% ; l'anodisation électrochimique de l'aluminium est réalisée dans un bain d'acide oxalique (0.5M). La figure ci-dessous montre le montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

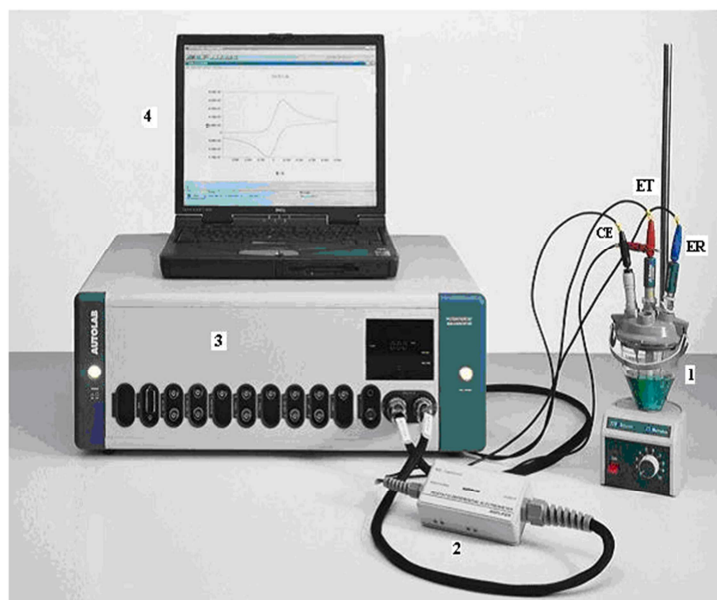


Figure III.1 : Dispositif de mesures électrochimiques.

- 1 : La cellule électrochimique ;
- 2 : Amplificateur électromètre différentiel PGStat 30 ;
- 3 : Potentiostat/Galvanostat (autolab) ;
- 4 : Micro-ordinateur ;
- ET : Electrode de travail ;
- ER : Electrode de référence ;
- CE : Contre électrode ;

III.2. Caractérisation de l'aluminium

Avant les mesures électrochimiques, nous avons jugé utile de commencer par la caractérisation de l'aluminium de base qui sera utilisé au cours de ce travail et cela en effectuant plusieurs caractérisations afin de mieux connaître notre échantillon.

❖ Caractérisation FRX

Le tableau II.1 présente la composition élémentaire de l'alliage d'aluminium à étudier après la caractérisation par fluorescence X.

Eléments	Pourcentage massique
Al	93.1797
Si	5.6246
Fe	0.3163
Zn	0.8669
Ga	0.0125

Tableau II.1 : Composition de l'alliage de l'aluminium en pourcentage massique

Les résultats FRX de notre alliage montre qu'il est composé principalement de (Al-Si). D'autres éléments chimiques ont été également détectés avec des faibles pourcentages. Ceci nous permet de dire que cet alliage est de la famille 4000.

❖ Caractérisation DRX

Le diffractogramme de rayons X de l'aluminium utilisé est montré sur la figure ci-dessous.

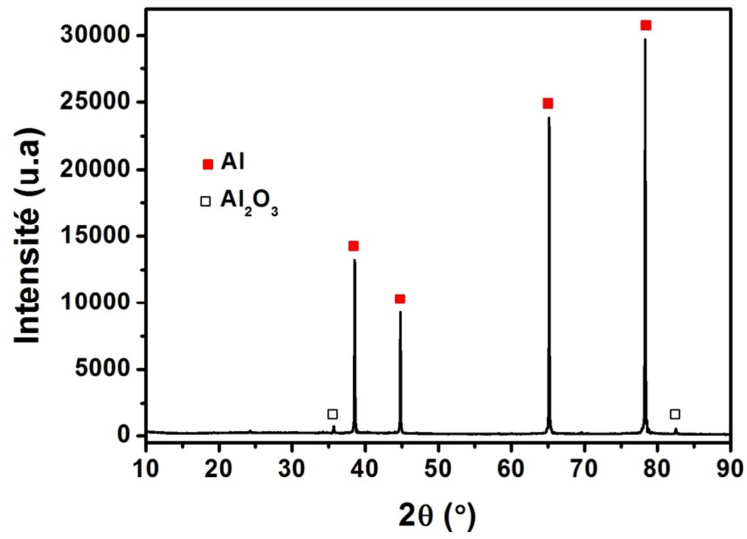


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X de l'aluminium de base

L'analyse par diffraction des rayons X de notre substrat a permis de mettre en évidence des pics de diffraction de deux phases cristallines qui sont Al et Al₂O₃.

❖ *Caractérisation MEB*

La surface de l'aluminium de départ a été également caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

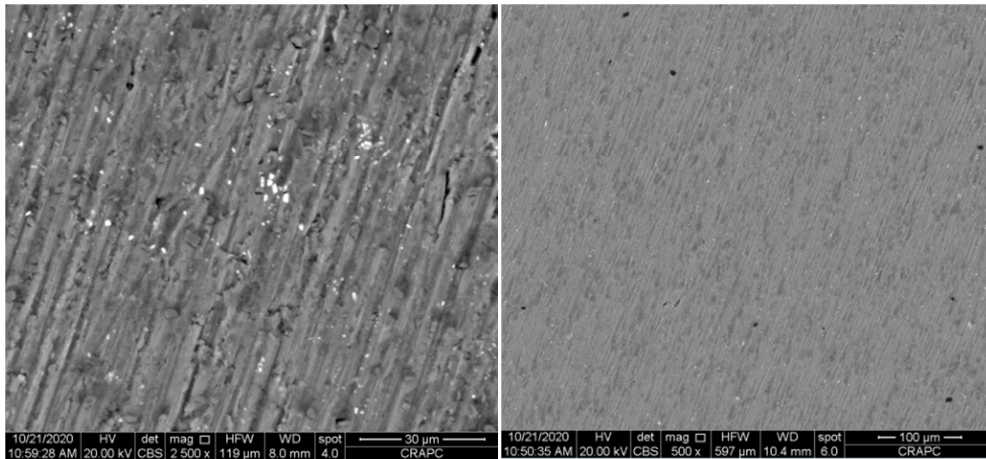


Figure III.3 : Caractérisation par le MEB de la surface de l'aluminium à étudier

Les images MEB obtenues en électrons rétrodiffusés montrent deux contrastes différents. Ceci témoigne de la présence d'autres éléments chimiques plus lourds que l'aluminium. Quelques porosités apparaissent également sur la surface du substrat.

III.3. Caractérisation électrochimique

Afin de voir le comportement à la corrosion de l'aluminium étudié, nous avons mis en œuvre trois méthodes électrochimiques:

- *Suivi du potentiel libre en fonction du temps*
- *Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique*
- *Mesures potentiodynamiques*

III.3.1. Evolution du potentiel libre

Dans un test de corrosion, l'évolution du potentiel libre de l'échantillon à étudier est le premier indice permettant de voir son comportement à la corrosion et d'estimer son efficacité pendant l'immersion. Dans notre cas, le milieu corrosif utilisé est une solution NaCl (3%). La figure III.4 représente l'évolution du potentiel libre durant quatre heures d'immersion.

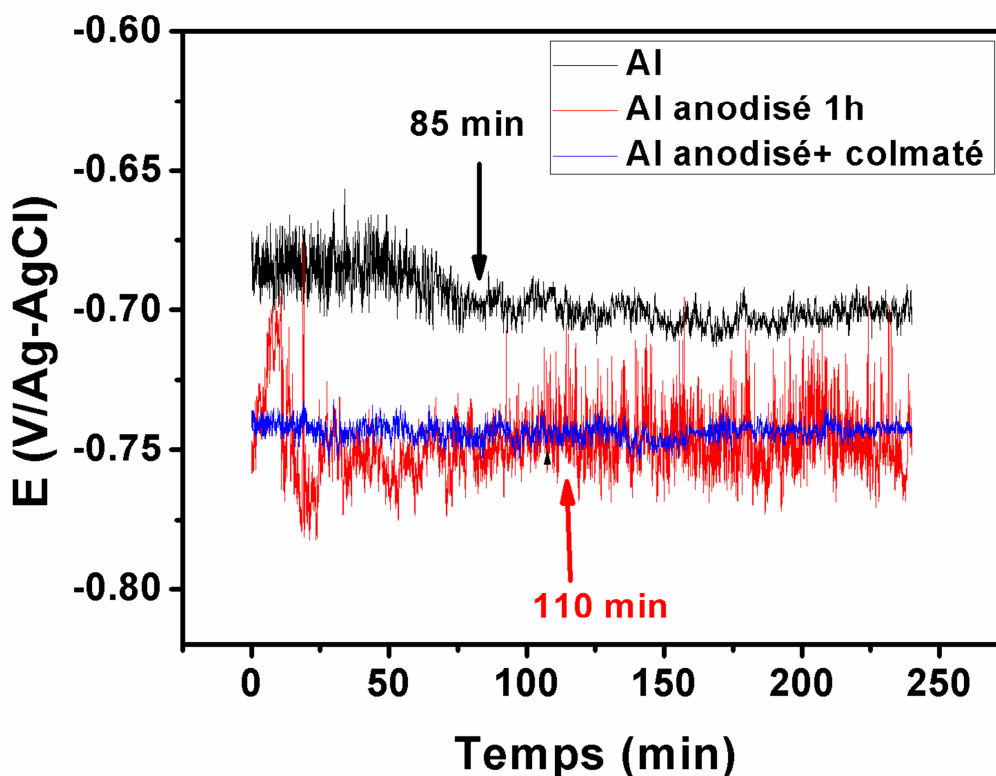


Figure III.4. Evolution du potentiel libre au cours du temps des échantillons étudiés

- La courbe enregistrée, correspond à l'évolution de potentiel libre en fonction de temps de l'Al (courbe de couleur noire), montre que le potentiel de l'Al immergé dans NaCl est stable au début puis il diminue après une durée de 1h. Cette diminution s'explique par le fait que le métal était initialement passif (présence d'une couche d'oxyde formée naturellement). Par la suite, le potentiel enregistré diminue légèrement, ce qui peut être attribué à la dissolution de la couche d'oxyde protectrice qui recouvrait la surface; enfin, le potentiel se stabilise au cours du temps : c'est le phénomène de passivation.
- Pour l'Al anodisé 1h de temps (courbe de couleur rouge), on remarque que le potentiel augmente, puis diminue, après il se stabilise : cette variation de potentiel peut être expliquée initialement par la dissolution du film d'oxyde de l'alumine (Al_2O_3) obtenu par anodisation électrochimique de l'aluminium.

Ensuite le potentiel augmente légèrement pour se stabiliser à partir de 180 minutes d'immersion.

- La courbe correspond à l'échantillon anodisé montre que le potentiel est stable durant toute la durée d'immersion, ce qui signifie la bonne tenue de la couche protectrice, ce qui va nous ramener à dire que le colmatage a diminué la porosité de la couche d'oxyde de l'alumine (Al_2O_3) obtenue par anodisation.

III.3.2. Mesures d'impédance

La figure III.5 montre le diagramme d'impédance obtenu à potentiel de circuit ouvert.

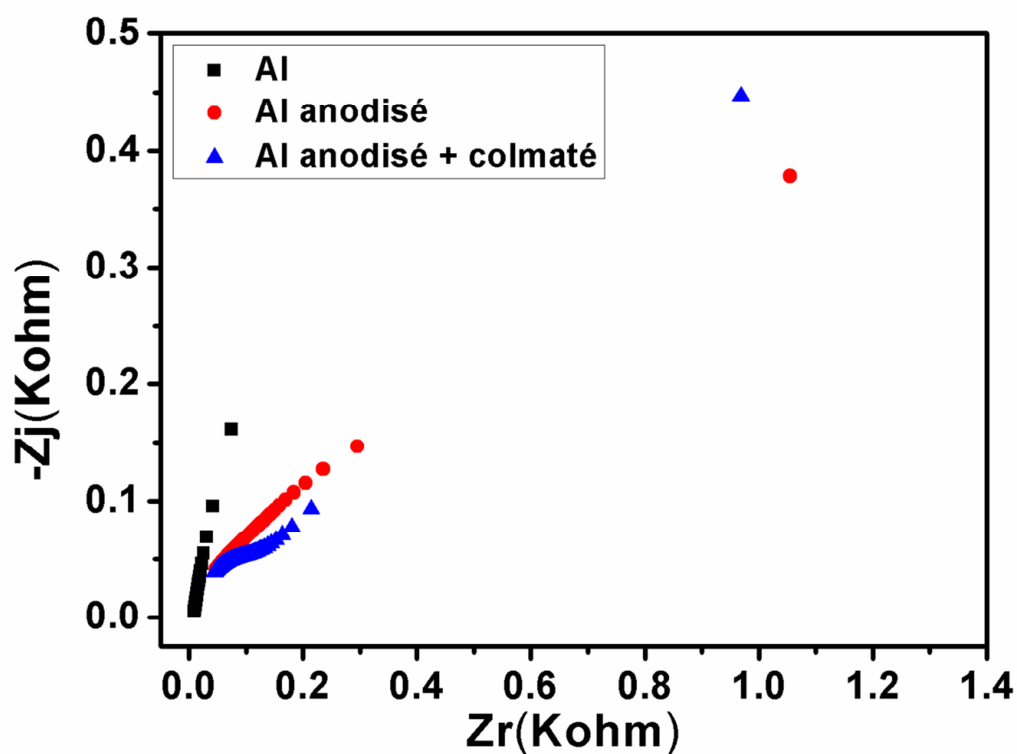


Figure III.5. Diagrammes d'impédance obtenus à potentiel de circuit ouvert des échantillons étudiés

D'une manière générale les courbes d'impédance enregistrées (figure III.5) montrent un comportement différent des trois échantillons étudiés. Les courbes correspondant à l'aluminium anodisé et l'aluminium colmaté montrent le même comportement avec une augmentation rapide de la résistance, ce qui est lié probablement à la vitesse de transfert de

charge de l'interface échantillon/solution. D'autre part, nous avons noté un comportement différent de l'échantillon anodisé et colmaté ; en effet, la courbe enregistrée se caractérise par la présence d'un demi-cercle suivi d'une droite.

III.3.3. Polarisation potentiodynamique

Pour mieux illustrer l'effet du traitement de la surface de l'aluminium sur le processus de corrosion, nous avons effectué aussi des mesures de polarisation dans le même milieu corrosif (NaCl 3%) et déterminé les paramètres cinétiques du processus de corrosion en utilisant la méthode de Tafel. Les courbes de polarisation (Tafel) sont obtenues en effectuant un balayage de potentiel de ± 300 mV au tour de potentiel libre avec une vitesse de 1mV/s, en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique.

Le tracé des courbes potentiodynamiques des différents échantillons après 4h d'immersion dans NaCl (3%) est montré sur la figure III.6. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 5 mV.s⁻¹.

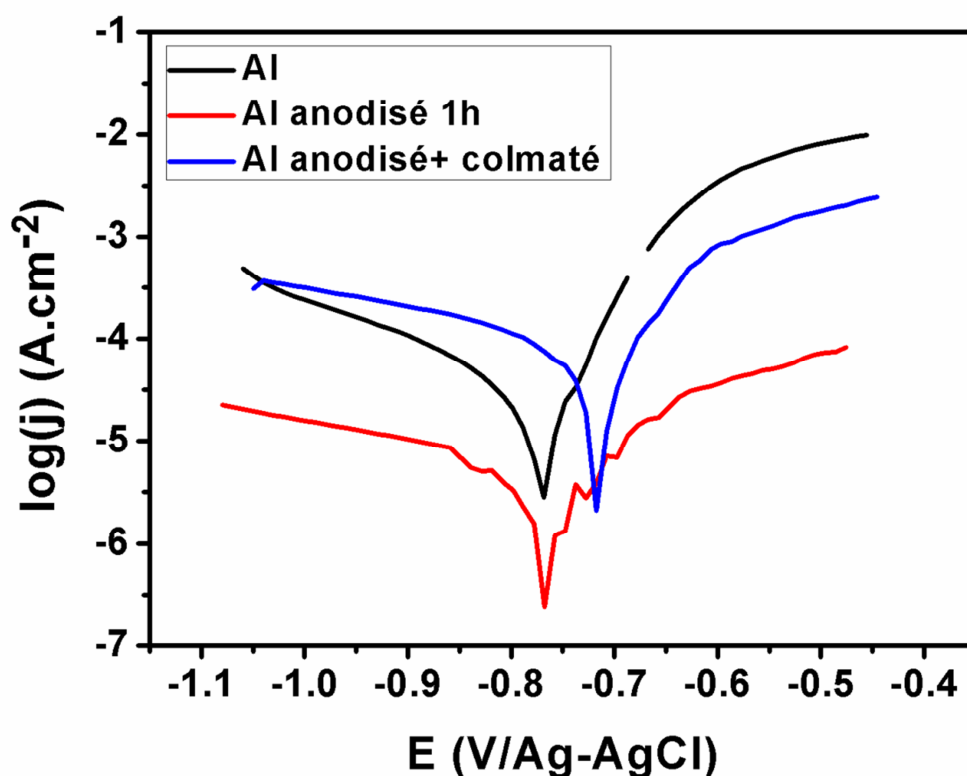


Figure III.6. Courbes de polarisation obtenues lors de l'immersion des échantillons

Les courbes de polarisation (figure III.6) montrent que le potentiel de corrosion E_{corr} augmente, ce qui nous ramène à dire que le phénomène est anodique et le métal se passive davantage.

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel au voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion, tels que le courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que les vitesses de corrosion anodiques et cathodiques.

Le Tableau III.2 regroupe les paramètres cinétiques obtenus. Nous remarquons que le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'aluminium anodisé et colmaté est supérieur par rapport aux deux autres échantillons :

$$E_{\text{corr}} (\text{Al anodisé et colmaté}) > E_{\text{corr}} (\text{Al anodisé}) > E_{\text{corr}} (\text{Al non anodisé})$$

La différence entre les potentiels anodiques et cathodiques peut nous donner une idée sur la résistance, en effet, $E_{a1}-E_{c1} > E_{a2}-E_{c2} > E_{a3}-E_{c3}$; d'ici nous constatons que la résistance du matériau diminue.

Le potentiel de corrosion de l'aluminium anodisé et colmaté présente la valeur la plus grande. Les vitesses des branches anodiques (b_a) sont grandes par rapport à celles des branches cathodiques (b_c), la résistance de l'Al diminue après anodisation et colmatage, ce qui nous donne une idée sur la passivation de cet alliage après anodisation et après colmatage.

	$E_{\text{corr}}(\text{V/Ag-AgCl})$	$i_{\text{corr}} (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1})$	$-b_c(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1})$	E_a-E_c
Al	-0,77	-5,13	22,2	14,85	0,07
Al anodisé	-0,76	-5,83	26	13	0,05
Al anodisé et colmaté	-0,72	-4,7	19,25	12,62	0,04

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation

III.4. Caractérisation morphologique

La visualisation directe de l'état de surface, après un test de corrosion, est une étape inévitable afin de voir concrètement l'évolution de cette dernière. Dans notre cas, la microscopie électronique à balayage a été exploitée.

Les images MEB obtenues après 4h d'immersion dans NaCl de la surface de l'aluminium sont présentées sur la figure III.7 ci-dessous.

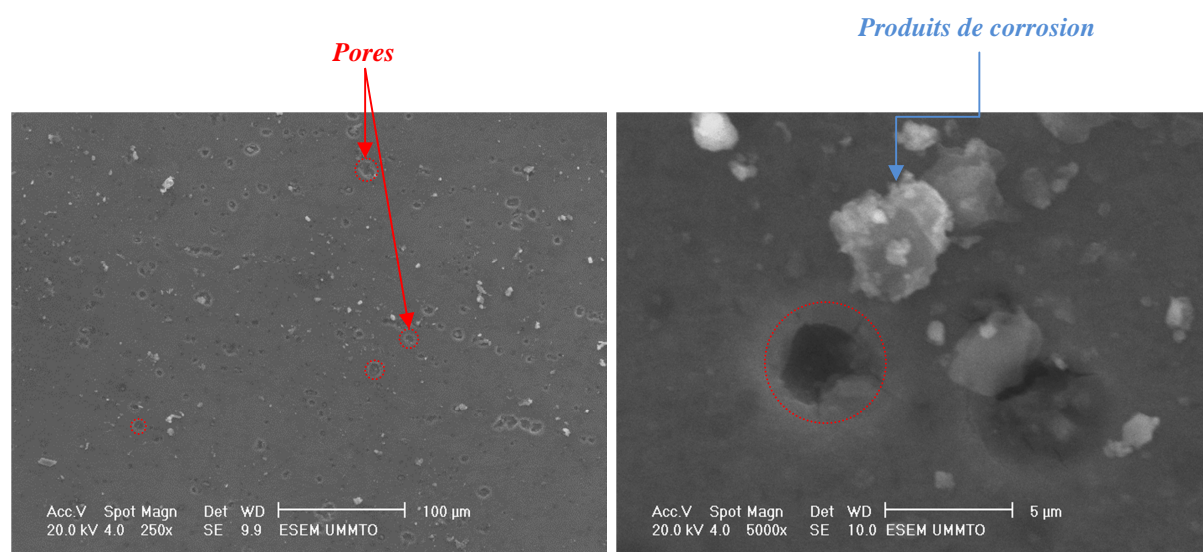


Figure III.7 : image MEB de la surface de l'aluminium après 4h d'immersion dans NaCl(3%)

Les images MEB obtenues sur la surface de l'aluminium pur montrent des cavités de profondeurs variables. Ceci est la conséquence de ce qui est appelé corrosion par piqûre. Nous avons noté également la présence des précipités sur la surface de l'aluminium qui pourrait être attribués aux produits de corrosion.

Afin d'atténuer le processus de corrosion de l'aluminium, nous avons procédé à une anodisation électrochimique de sa surface.

Le film anodique (Al_2O_3), obtenu par anodisation électrochimique dans un bain d'acide oxalique, est caractérisé par microscopie électronique à balayage. Les images MEB sont illustrées sur la figure III.8.

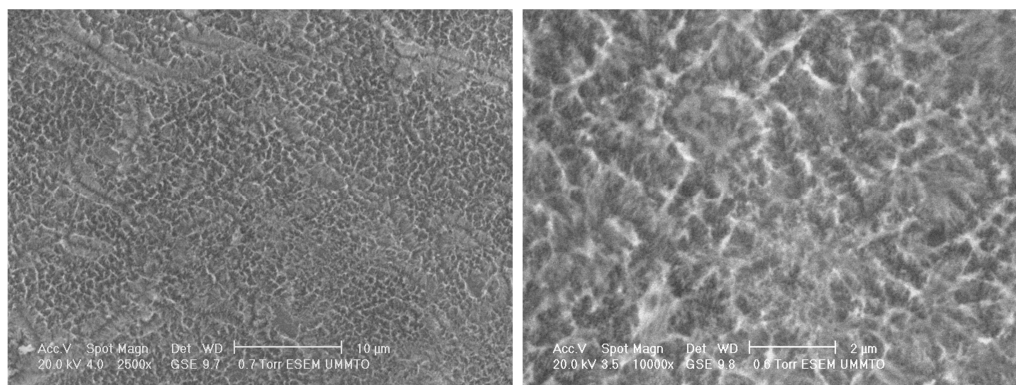


Figure III.8 : Images MEB de la surface de l'aluminium anodisé à 40V pendant 1h.

Les images MEB montrent que le film anodique formé sur la surface de l'aluminium présente des pores, avec une taille variable et une distribution aléatoire.

Afin d'atténuer encore plus le processus de corrosion de l'aluminium, nous avons procédé à un colmatage de la surface du film anodique poreux Al_2O_3 . Cette étape consiste à une immersion du film anodique dans un bain chaud (80°C) d'eau distillée pendant 2h.

La figure suivante présente les images MEB obtenues après 4h d'immersion dans NaCl (3%)

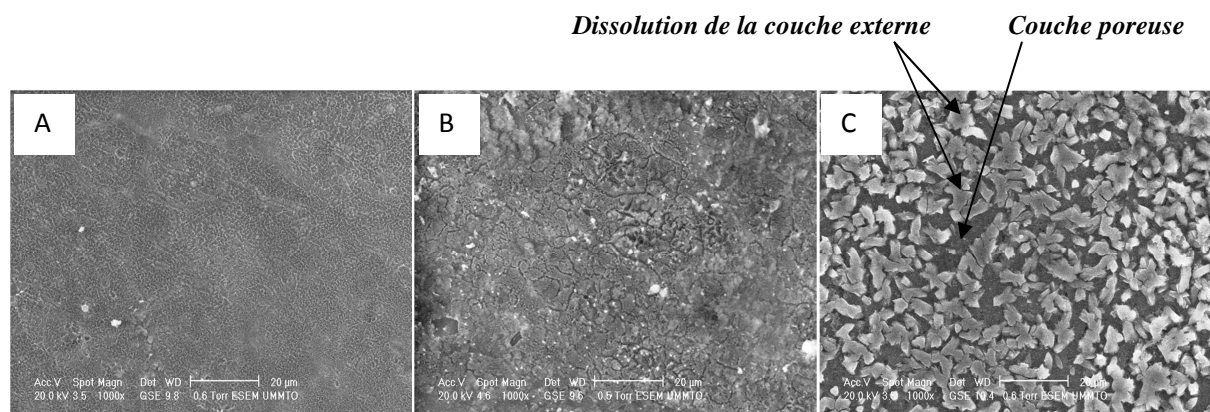


Figure III.9 : Images MEB de la surface de l'aluminium (A) anodisé à 40V sans immersion, (B) 40V(C) 40V et colmaté après 4h d'immersion dans NaCl(3%)

La comparaison des images MEB des échantillons, après test de corrosion, montre une fissuration de la couche d'oxyde poreuse avec une formation des produits de corrosion sur la

surface (figure III.9.B). D'autre part, nous avons constaté une dissolution du film anodique poreux après 4h d'immersion dans NaCl (figure III.9.C).

III.5. Conclusion

À travers l'ensemble des résultats obtenus, on peut conclure que :

- ✚ Le suivi du potentiel libre pendant 4h du temps a montré un comportement différent des échantillons étudiés ; une meilleure stabilité a été constatée pour l'aluminium anodisé et colmaté.

- ✚ La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique a mis en évidence un comportement différent lié au mécanisme de transfert de charge de l'interface Al/Solution.

- ✚ La microscopie électronique à balayage (MEB) a bien mis en évidence le mécanisme de corrosion par piqûre de l'aluminium, l'aspect poreux du film anodique (Al_2O_3) et la dissolution de la couche d'oxyde de l'échantillon colmaté après 4 h d'immersion dans NaCl (3%)

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire de master a porté sur l'étude du comportement à la corrosion de l'aluminium traité dans un milieu NaCl(3%).

L'intérêt donné à cette étude vient du fait que l'aluminium et ses alliages présentent des propriétés très intéressantes ayant plusieurs utilisations dans des domaines très variés.

Par conséquent, la protection de la surface externe de l'aluminium est d'une importance capitale.

Dans une première étape, nous avons commencé par une caractérisation structurale, chimique et morphologique de l'aluminium utilisé. Ces caractérisations ont permis de conclure que l'aluminium utilisé est un alliage de corroyage commercial de la famille 4000 (AFNOR).

Le suivi du potentiel libre des échantillons étudiés a montré que l'aluminium anodisé à 40V et colmaté présente une meilleure stabilité au cours du temps.

Les courbes potentiodynamiques ont montré que le potentiel de corrosion (E_{corr}) devient plus anodique, après colmatage du film Al_2O_3 .

Les observations effectuées au microscope électronique à balayage ont révélé la rupture du film anodique (Al_2O_3) colmaté après 4 h d'immersion.

Perspectives :

Pour compléter notre étude, il serait intéressant :

- d'exploiter d'autres conditions expérimentales pour l'anodisation électrochimique de l'aluminium telles que la tension d'anodisation, la durée, type de bain, ..., etc.
- d'utiliser d'autres techniques de conversion de la surface de l'aluminium en Al_2O_3 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « *Covalent radii revisited* », *Dalton Transactions*, 2008, p. 2832 - 2838 (DOI 10.1039/b801115j).
- [2] Brahami Abdessamad. "Etude de l'Influence du Couplage entre les Caractéristiques Mécaniques et les Sollicitations Appliquées sur le Comportement en Fatigue des Alliages d'Aluminium". P. 6-7. Thèse de Doctorat ; Université DJILLALI LIABES De Sidi Bel Abbes.
- [3] CHRISTIAN VARGEL, Corrosion de l'Aluminium, Dunod Paris 1999 ISBN 2100041916. P.3-9-66-77.
- [4] L.F.Mondolfo, "Aluminium Alloys, structures and properties", Butterworth, 1st edition, London 1976.
- [5] H. Leiris, Métaux et alliages autres que les aciers et les fontes, Tome II, Masson et cie éditeurs. pp.71-92, 1971.
- [6] Smith C. A; The Corrosion story. Part 3, Zinc , lead and aluminium, Anti-Corrosion Vol. 24, 1977, p. 13-15
- [7] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1933).
- [8] Reboul M ; "méthodes de mesure de la corrosion généralisée de l'aluminium et de ses alliages", Revue de l'Aluminium, n°419, 1973, pp 62-73.
- [9] prieto, y. (2012). Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium corpus ID 94094481
- [10] Kaesche H; "mécanisme de la corrosion par piques, corrosion traitements protection finition", vol.17, 1969, p.389-396
- [11] Reboul M; Warner T; Mayet H; Baroux B; A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys, corrosion Reviews, vol. 15, nos 3-4, p. 471-496
- [12] Bogar F.D; Folley; "The influence of chlorid ion on the pitting of Aluminium". Journal of the electrochiical Society, vol. 74 1938, p. 462-496.
- [13] Brown R.H., Mears R.B. "The electrochemistry of corrosion, Transaction of the Electrochemical society, vol 74, 1938, p.167-173.
-

- [14] Champion F.A, Metal thickness and corrosion effects, Metal Industry, vol. 74, 1949. P. 7-9
- [15] Reboul M., Odièvre T., Warner T.J., Pit depth measurement on aluminium alloys by image analysis of radiographic films, Eurocor, Trondheim, 1997, p.127-278.
- [16] Gumbel E.J.“statistical theory of extreme values and some practical applications“. US Department of Commerce, Applied Mathematics Series 33,1954.
- [17] Aziz P.M ; Application of the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for Aluminium, Corrosion vol. 12, 1956, p. 495t-506t. article CORROSION; the journal of science & engineering
- [18] Ketcham S.J ; Shaffer I.S ; Exfoliation corrosion of Aluminium alloys. ASTM. STP 516, 1972, p.3-16
- [19] Kuntz-Laguerrre, C : Contribution à l'étude de la compréhension des phénomènes chimiques engendrant la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium et de la quantification de cette corrosion. Thèse de doctorat : Univ. Paris VI, (1997).
- [20] Rawdon H.R ; Krynitski A.i. ;Berliner J.F ; Brittleness developed in aluminium and duraluminium by stress and corrosion, Chemical Metallurgy Engineering. Vol.26. 1922 p. 154-160
- [21] Davo, B; Conde, A; and Damborenea, J. de; Stress corrosion cracking of B13, a new high strength aluminium lithium alloy. Journal of Corrosion Science 2006.
- [22] Gatelier C.R; pollution microbienne des carburant et corrosion des reservoirs. Corrosion
- [23] Hedrick H.G ; Crum M.G ; Reynolds R.j ; Culve S.C Mechanism of microbiological corrosion of aluminium alloys, Electrochemical Technology, March 1967, p. 75-77.
- [24]Koudelkhouva M;Augusynsky J; Berthou H; On the composition of the passivating films formed on Aluminium in chromate solution. Journal of the Electrochemical Society, vol.124, 1977, p.1165-1168.
- [25] J.R.Macdonald,“Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems,Wiley,New York,(1989). Applied Optics. Pub Date: March 1989
Bibcode: 1989ApOpt..28.1083M.
- [26] Laque F.L; Marine Corrosion, causes and prevention, John Willey, New-York, 1975.
- [27] J. Besson, J. Guillon « Manipulation d'électrochimie » Edition Masson, France, (1975).
- [28] J. Besson et J. Guillon « Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique » Edition, Masson et Cie, France, (1976).
-

- [29] S. Khireche «Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution a 3% en poids de Nacl.» Mémoire de Magister, Université Mouloud Memmri de Tizi Ouzou, Algérie, (2010).
- [30] T. Monsempès «Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphténiques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion.» Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, (2000).
- [31] C. Ribaut «Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée.» Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, (2008).
- [32] E. Aglzim «Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile a combustible en charge _ Evaluation de l'influence de l'humidité.» Thèse de Doctorat, Université Henri Poincare Nancy 1, France, (2009).
- [33] J. Ntienoue «Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieu aqueux naturels amazoniens.» Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [34] J. Muller «Étude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate » Thèse de Doctorat, Université de Paris Est - Créteil, France, (2010).
- [35] C. Gabrielli «Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances» Edition, Techniques de l'Ingénierie, P2210, Paris, France, (1994)
- [36] A. Dib « Etude des Phénomènes de Transfert par la Méthode Electrochimique » Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Bejaia, Algérie, (2012)
-

Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium traité

Résumé :

L'objet de ce travail est de préparer des surfaces d'aluminium traité et d'étudier leur comportement à la corrosion. Dans un premier temps nous avons commencé par la caractérisation physico-chimique de l'aluminium de départ. Cette dernière a montré que l'aluminium utilisé est de la famille 2000. D'autre part, l'étude du comportement électrochimique à la corrosion des échantillons traités (anodisé et anodisé-colmaté) a révélé que l'échantillon anodisé et traité présente le meilleur comportement à la corrosion. Ce qui a été confirmé par les observations au microscope électronique à balayage présentent.

Mots clés : Aluminium traité, Corrosion, Mesures électrochimiques, MEB.
