

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :
Yamine Rawane

Intitulé

**Optimisation du nettoyage électrochimique
des feuilles d'aluminiums**

Soutenu devant le jury composé de :

Pr. Merrouch Abdellah	Université M'SILA	Président
Pr. Telli Laid	Université M'SILA	Examineur
Pr. Ahmed Bahloul	Université M'SILA	Encadreur
Dr. Meritate Faiza	Incubateur, Univ. M'SILA	Invité
Mr. Debbi Abderrachid	ALGAL+	Invité

Année universitaire : 2024/2025

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.	Introduction du chapitre	16
II.	Généralité sur l'aluminium.....	16
	II.1 Définition.....	16
	II.2 Propriétés physico-chimiques de l'aluminium.....	16
	II.3 Réactions chimiques de l'aluminium.....	18
	II.3.1. Interaction avec l'air.....	18
	II.3.2. Réaction en présence d'acides.....	18
	II.3.3 Réaction avec les alcalis	19
	II.4 Propriétés électrochimiques	20
	II.5 Types d'aluminium et leurs caractéristiques.....	22
	II.6 Influence des éléments d'alliage sur les propriétés d'aluminium.....	23
	II.7 Influence des impuretés sur les propriétés de l'aluminium	24
III.	Méthodes de nettoyage de l'aluminium.....	25
	III.1 Nettoyage chimique.....	25
	III.2 Nettoyage mécanique par polissage	27
	III.3 Nettoyage par ultrasons	28
	III.4 Nettoyage électrochimique	28
IV.	Types de nettoyage électrochimique	30
	IV.1 Nettoyage anodique.....	30
	IV.2 Nettoyage cathodique.....	31
	IV.3 Nettoyage par électrolyse alternée	31

	IV.4 Anodisation dure	31
V.	Anodisation et coloration de l'aluminium.....	32
	V.1 Dégraissage.....	33
	V.2 Décapage	33
	V.3 Procédé d'anodisation	34
	V.4 Coloration	35
	V.4.1 Coloration chimique	36
	V.4.2 Coloration par électrolyse.....	36
	V.5 Colmatage.....	37
VI.	Structure de la couche d'anodisation.....	38
	VI.1 Anodisation de type barrière	39
	VI.2 Anodisation de type poreux	40
VII.	Paramètres influents sur le nettoyage électrochimique	42
	VII.1 Nature de l'électrolyte.....	42
	VII.2 Température du bain	43
	VII.3 Densité de courant.....	43
	VII.4 Durée du traitement.....	43
VIII.	Application du nettoyage électrochimique	44
	□ Industrie automobile.....	44
	□ Construction de machines et automatisation	44
	□ Dispositifs médicaux	44
	□ Électronique	45
	Les Références	46
I.	Introduction au chapitre.....	50
	I.1 Produits utilisés	50
	I.2 Préparation de surface.....	50
	I.3 Appareillage électrochimique et électrodes	51

I.3.1 Montage et cellule électrochimique.....	51
I.3.2 Électrode de référence	52
I.3.3 Electrode de travail.....	52
I.3.4 Électrode auxiliaire.....	53
I.4 Techniques électrochimiques	54
I.4.1 Mesure de potentiel à l'abandon	54
I.4.2 Courbe de polarisation.....	54
I.4.3 Approximation exponentielle (lois de Tafel)	56
I.4.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	57
I.5 Caractérisation morphologique	59
I.5.1 le microscope optique.....	59
I.5.2 Caractérisation spectroscopique	60
Les Références	62
III.1 Résumer de chapitre.....	64
III.2 Etude du comportement de l'aluminium en milieu corrosif HCl.....	64
III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon.....	64
III.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	66
III.3 Nettoyage électrochimique de l'aluminium	69
III.3.1 Effet du voltage	69
III.3.2 Effet du Temps	75
III.3 Effet de température	80
III.4 Effet de la composition de l'électrolyte.....	83
III.4 Anodisation et coloration de l'aluminium	85
1) Dégraissage chimique	85
2) Décapage mécanique	86
3) Anodisation	86
4) Coloration	87

Liste des figures

<i>Figure I. 1</i> Diagramme potentiel–pH de l'aluminium dans l'eau à 25 °C	20
<i>Figure I. 2</i> Nettoyage chimique.....	26
<i>Figure I. 3</i> Pièces polies chimiquement].....	27
<i>Figure I. 4</i> Polissage mécanique.....	27
<i>Figure I. 5</i> Nettoyage par ultrasons.....	28
<i>Figure I. 6</i> Nettoyage électrochimique.....	29
<i>Figure I. 7</i> Différents types de pièces anodisées dures.....	32
<i>Figure I. 8</i> Etapes de l'anodisation et coloration de l'aluminium	32
<i>Figure I. 9</i> Principe d'anodisation de l'aluminium	34
<i>Figure I. 10</i> Manière de coloration de l'Aluminium	36
<i>Figure I. 11</i> anodisation des pièces d'Aluminium et coloration	37
<i>Figure I. 12</i> Mécanisme de colmatage.....	37
<i>Figure I. 13</i> Structure de la couche anodique.....	38
<i>Figure I. 14</i> a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante, b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière	39
<i>Figure I. 15</i> a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux, b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux.....	40
<i>Figure I. 16</i> Représentation schématique d'une couche d'anodisation de type poreux formée sur de l'aluminium pur.....	42
<i>Figure I. 17</i> Phénomène de pulvérulence.....	43
<i>Figure II. 1</i> Photos des flacons des produits chimiques utilisés dans cette étude.....	50
<i>Figure II. 2</i> Papiers abrasifs utilisés pour le polissage des électrodes d'aluminium	51
<i>Figure II. 3</i> Photos du montage électrochimique (potentiostat/galvanostat + cellule)	51
<i>Figure II. 4</i> Photo de l'électrode de travail (disque d'aluminium).....	52
<i>Figure II. 5</i> Schéma d'une courbe de polarisation	56
<i>Figure II. 6</i> Représentation graphique de droite de Tafel.....	57
<i>Figure II. 7</i> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas (a) d'un processus de transfert de charge et (b) d'un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche infinie. Les circuits électriques équivalents pour chaque	59

Figure II. 8 Photo du microscope optique	60
Figure II. 9 l'appareille de FTIR	61
Figure III.1 : Courbe de mesure de potentiel à l'abondant de l'aluminium ($S = 0,785 \text{ cm}^2$) en milieu acide HCl (0,1 M)	64
Figure III.2 : Courbe de Tafel de l'aluminium dans une solution de HCl (0,1 M)	65
Figure III.3 : Diagrammes d'impédance électrochimique d'Al 5010 dans la solution d'acide chlorhydrique (0,1 M)	66
Figure III.4 : Diagrammes de Bode de l'aluminium dans la solution d'acide chlorhydrique (0,1 M)	68
Figure III.5 : Effet de la tension appliquée sur la morphologie de surface après nettoyage électrochimique de l'alliage Al 1050	70
Figure III.6 : Effet du voltage appliqué sur le nettoyage électrochimique de l'aluminium	71
Figure III.7 : FTIR des échantillons d'aluminium après le nettoyage électrochimique (effet de voltage)	71
Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist d'Al 5010 après le nettoyage électrochimique à différentes voltages	73
Figure III.9 : Effet du temps appliqué sur la morphologie de surface après nettoyage électrochimique de l'alliage 1050	76
Figure III.10 : Effet du temps appliqué sur la morphologie de surface après nettoyage électrochimique de l'alliage Al 5010 (observation au microscope)	77
Figure III.11 : FTIR des échantillons d'aluminium 1050 après le nettoyage électrochimique à différentes durées (5, 10, 15, 20 et 30 minutes)	78
Figure III.12 : Diagrammes de Nyquist d'aluminium 1050 après le nettoyage à différents temps	79
Figure III.13 : Photos microscopiques des plaques d'aluminium 1050 à différentes températures (40, 60, 80 °C)	80
Figure III.14 : Effet de la température sur le nettoyage électrochimique de l'Al 1050	81
Figure III.15 : Spectres ATR des échantillons d'aluminium après le nettoyage électrochimique à différentes températures (40, 60, 80 °C)	82

Figure III.16 : Photos microscopiques des échantillons d'aluminium nettoyés électrochimiquement dans différents milieux électrolytiques.....	84
Figure III.17 : Photos des échantillons d'aluminium nettoyés électrochimiquement dans différents milieux électrolytiques.....	85
Figure III.18 : Photo d'un échantillon d'aluminium 1050 nettoyé électrochimiquement et anodisé.....	87
Figure III.19 : Coloration de l'aluminium 1050	87
Figure III.20 : Courbes d'impédance avant et après coloration.....	88

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'aluminium pur.....	17
Tableau I.2 : Types d'aluminium et ses alliages	22
Tableau I.3 : Principales impuretés présentes dans les alliages d'aluminium et leurs effets	24
Tableau II.1 : Composition chimique de la plaque d'aluminium (1050).....	53
Tableau III.1 : Voltage et courants enregistrés au cours de l'application des différentes tensions... ..	69
Tableau III.2 : Courants enregistrés à 10 V, au cours de différents temps.....	75
Tableau III.3 : Résistances de transfert de charge des différentes plaques d'aluminium après un nettoyage électrochimique de durées différentes (5, 10, 15 et 20 minutes.....)	78

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces années d'études.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, **Pr. Ahmed BAHLOUL**, pour sa disponibilité, sa bienveillance, ses conseils avisés et son encadrement rigoureux tout au long de cette étude.

Je remercie sincèrement **Pr. Abdellah MEROUCHE** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury, ainsi que pour l'intérêt particulier qu'il a accordé à ce travail.

Mes remerciements vont également au **Pr. Laid TELLI** pour sa participation en tant qu'examineur.

J'adresse mes remerciements aux invités présents, ainsi qu'au représentant de la société ALGAL+ et au membre de l'incubateur de l'université de M'sila pour leur présence lors de cette soutenance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au département de génie mécanique pour m'avoir permis de réaliser les analyses infrarouges (ATR/FTIR), indispensables à la caractérisation des échantillons étudiés. Je remercie également les responsables de l'analyse microscopique pour leur assistance précieuse et leur disponibilité, qui ont grandement facilité l'interprétation des résultats et enrichi la qualité scientifique de ce travail.

Je remercie chaleureusement le chef de département de chimie ainsi que l'ensemble des membres de l'équipe du laboratoire, en particulier les doctorants du département de chimie, pour leur soutien, leurs conseils, et le partage de leurs expériences, qui ont grandement contribué à l'enrichissement de mon travail, notamment durant la phase expérimentale.

Je n'oublie pas de remercier mes parents bien-aimés pour leur amour inconditionnel, leur soutien permanent et leur patience infinie.

Mes remerciements vont aussi à tous mes proches, amis et camarades qui m'ont encouragée moralement et soutenue, de près ou de loin, tout au long de ce parcours.

Enfin, je remercie l'ensemble de mes enseignants pour les connaissances et compétences qu'ils m'ont transmises au fil de mes années d'études universitaires.

Dédicaces

الحمد لله ربّ العالمين، حمدًا لا ينفد، وشكرًا لا ينقطع، نحمده على نعمة العلم، وعلى تمام الإنجاز، وعلى توفيقه الذي لا يُضاهى، والصلاة والسلام على سيدنا محمد، المجاهد الشهيد، النبيّ الأميّ الذي أخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور المعرفة، وعلمنا أن العلم جهاد، وأن طلبه عبادة.

أهدي هذا العمل إلى من كان لهم الفضل بعد الله، إلى أبي وأمي، سندي في هذه الحياة، من دعموني بلا حدود، وسهروا معي في أيام التعب، واحتضنوني في وقت الشدة، ورفعوا رؤوسهم بي في أوقات الفخر. دعائي أن يجعل الله الجنة مأواكم، والرضا لباسكم، ويطيل في أعماركم في طاعته، ويبارك لي فيكما مدى الحياة.

كما أخصّ بالشكر أخواتي الحبيبات وأخي العزيز: ميسو، إكرام، تاجو، وعبد الرحمان، على كل دعم، وكل نصيحة، وعلى وقوفكم بجانبني في الخطأ قبل الصواب، وفي الضيق قبل الفرج، فكنتم نعم السند ونعم الرفاق. وإلى صديقتيّ إيناس وأميرة، أنقى الصحبة، وأجمل الرفقة، وزقكما الله الخير في كل خطوة، وكتب لكما التوفيق والنجاح في كل طريق، ودامت صداقتنا كما بدأت، نقية وصادقة.

ولا أنسى أن أتوجه بخالص التقدير والعرفان لأستاذي المشرف Pr. Ahmed Bahloul، ولكل من شرفوني بعلمهم وتوجيههم من الأساتذة الكرام Pr. Laid Telli و Pr. Larbi Zeroual، شكرًا على لطفكم، علمكم، وإنسانيتكم التي تترك الأثر في كل طالب. كما أقدم شكري لزملائي وأصدقائي وطلبة الدكتوراه: كريمة، مروة، وصهيب، على كل دعم ومساعدة، وكل دفعة صغيرة صنعت فرقًا كبيرًا في طريقي. شكرًا لكل من ساندني بكلمة، أو وقفة، أو دعاء، سواء عن قرب أو عن بعد. وأخصّ بالإهداء أرواح الشهداء في غزة، أولئك الذين لا نملك لهم سوى الدعاء والوفاء، إلى المجاهدين الذين يمشون على خطى النبي، ويعلموننا معنى الصبر والعزة، أنتم الأبطال الحقيقيون، نسأل الله أن يثبتكم، وينصركم، ويجعل تمكينكم قريبًا. كل من من رافقتني يومًا في مسيرة العلم، أقول: هذا الإنجاز ليس لي وحدي، بل هو ثمرة كل من كان لي نورًا في الطريق.

المخلص:

في هذا العمل، تمت دراسة عملية التنظيف الكهربائي لصفائح الألمنيوم 1050 باستخدام محلول إلكتروليتي خاص، بهدف تحديد الظروف المثلى من حيث الجهد، الزمن، درجة الحرارة، وتركيز المحلول، للحصول على سطح نظيف، متجانس، ومهيأ بشكل مثالي لعملية التلوين. وقد أظهرت النتائج كفاءة هذه التقنية في إزالة الشوائب من سطح الألمنيوم دون التأثير على خصائصه البنيوية، كما أثبتت فعاليتها في توفير تحضير مثالي لمرحلة التلوين بكبريتات النحاس ($CuSO_4$)، حيث يعتمد نجاح التلوين بدرجة كبيرة على جودة عملية التنظيف السابقة له. وتعد هذه الطريقة بديلاً واعدًا للوسائل التقليدية التي غالباً ما تكون مكلفة، ملوثة للبيئة، أو قاسية على المعادن. كما أنها تلائم بشكل خاص القطاعات التي تتطلب درجة عالية من النظافة، مقاومة جيدة للأكسدة، ومظهرًا جماليًا مثل صناعة السيارات وأدوات المطبخ. وتؤكد هذه الدراسة أن التنظيف الكهربائي يُعد خيارًا فعالاً، مستدامًا وصديقًا للبيئة، مع إمكانيات واسعة للتطوير والتطبيق على أنواع أخرى من سبائك الألمنيوم مستقبلاً.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié le nettoyage électrochimique de l'aluminium 1050 en utilisant un mélange électrolytique spécial. L'objectif principal était de déterminer les conditions optimales (tension, temps, température et concentration) permettant d'obtenir une surface propre, homogène et apte à la coloration.

Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité de cette méthode pour éliminer les impuretés sans altérer les propriétés du matériau. Elle offre également une bonne préparation pour la coloration avec le sulfate de cuivre (CuSO_4), dont la réussite dépend fortement de la qualité du nettoyage préalable.

Ce procédé représente une alternative prometteuse aux méthodes classiques de nettoyage, souvent coûteuses, polluantes ou agressives pour les surfaces métalliques. Il est particulièrement adapté aux secteurs nécessitant propreté, résistance à l'oxydation et aspect esthétique, tels que l'automobile ou les ustensiles de cuisine.

Cette étude met en évidence le potentiel du nettoyage électrochimique comme solution durable, efficace et respectueuse de l'environnement, avec des perspectives d'amélioration et d'application sur d'autres alliages.

Abstract:

In this work, we studied the electrochemical cleaning of aluminium “1050” using a mixture of a special electrolyte. The main objective was to determine the optimal conditions (voltage, time, temperature, and concentration) to obtain a clean, uniform surface suitable for coloring.

The results showed the efficiency of this method in removing surface impurities without altering the material's properties. It also ensures proper surface preparation for copper sulfate (CuSO_4) coloring, which greatly depends on the quality of the initial cleaning.

This process offers a promising alternative to conventional cleaning methods, which are often expensive, environmentally harmful, or aggressive to metal surfaces. It is particularly suitable for applications requiring cleanliness, oxidation resistance, and aesthetic appeal, such as in the automotive industry and kitchen utensils.

This study highlights the potential of electrochemical cleaning as a simple, efficient, and environmentally friendly solution, with opportunities for further improvement and wider application to other aluminum alloys.

Introduction générale

L'aluminium est l'un des métaux les plus remarquables, en raison de ses multiples propriétés : légèreté, résistance à la corrosion, aptitude à la mise en forme et conductivité. Ces qualités en font un matériau de choix dans plusieurs secteurs industriels, notamment l'aéronautique, l'automobile, la fabrication d'ustensiles de cuisine et bien d'autres applications.

Cependant, malgré ces avantages, plusieurs acteurs — qu'il s'agisse de l'industrie, des fabricants de pièces automobiles ou même des particuliers — sont confrontés à une difficulté majeure : le nettoyage des surfaces en aluminium. En effet, les méthodes traditionnelles de nettoyage sont souvent dangereuses, coûteuses, inefficaces à long terme, et peuvent même altérer la surface ou nuire à l'environnement et à la santé humaine. D'où l'importance de développer des techniques de nettoyage alternatives, à la fois plus sûres, économiques et respectueuses de l'environnement.

Dans ce contexte, le nettoyage électrochimique s'impose comme une méthode prometteuse, permettant d'éliminer efficacement les impuretés, d'uniformiser la surface et de favoriser la formation de couches protectrices.

Le présent travail s'inscrit dans cette optique et vise à optimiser les conditions du nettoyage électrochimique appliqué à l'alliage d'aluminium 1050, à l'aide d'un mélange électrolytique spécial. L'étude explore l'influence de la tension appliquée, du temps de traitement, de la température et de la concentration de l'électrolyte afin d'identifier les conditions optimales assurant un nettoyage performant.

Une fois ces conditions optimales déterminées, une étape de coloration de l'aluminium a été réalisée, qui dépend fortement de la qualité du nettoyage préalable.

Le mémoire se divise en trois chapitres :

- Un premier chapitre dédié à l'étude bibliographique de l'aluminium et du nettoyage électrochimique.
- Un deuxième chapitre exposant la méthodologie expérimentale ainsi que les tests réalisés.
- Un troisième chapitre consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus.

Ce travail a pour ambition de proposer une solution de nettoyage efficace, durable et écologique adaptée aux besoins industriels actuels.

Chapitre I :
Recherche
bibliographique

I. Introduction du chapitre

Ce chapitre est consacré à une étude approfondie de l'aluminium, métal largement utilisé dans divers secteurs industriels. L'étude bibliographique se concentre particulièrement sur trois aspects fondamentaux : (1) les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques de l'aluminium, (2) les différentes techniques de nettoyage de surface, avec un accent particulier sur la méthode électrochimique comme procédé écologique et efficace pour éliminer les impuretés et les couches d'oxyde, et (3) les applications dans le domaine de la coloration et de la décoration.

II. Généralité sur l'aluminium

II.1 Définition

L'aluminium est l'un des éléments métalliques les plus abondants dans la croûte terrestre. Il est principalement extrait de la bauxite, une roche riche en aluminium, avec une teneur comprise entre 45 % et 60 % [1, 2]. L'aluminium a connu une amélioration significative de ses propriétés mécaniques, grâce aux recherches scientifiques ayant permis le développement de nouveaux alliages plus résistants. L'aluminium pur possède naturellement des propriétés mécaniques faibles, ce qui limite son utilisation dans de nombreuses applications. C'est pourquoi il est souvent allié à d'autres éléments pour améliorer sa résistance, sa dureté et ses performances globales, permettant ainsi son emploi dans des secteurs exigeants comme l'automobile et la construction.

Sa résistance mécanique est limitée, ce qui signifie qu'il se déforme ou se casse facilement sous charge (faible limite élastique et résistance à la traction) ; il est également relativement mou (faible dureté), le rendant vulnérable aux rayures et aux dommages mécaniques. De plus, sa rigidité est inférieure à celle de nombreux autres métaux (module d'élasticité plus bas), et il supporte mal les sollicitations répétées (faible résistance à la fatigue), ce qui le rend inadapté aux applications structurelles exigeantes sans ajout d'éléments d'alliage

II.2 Propriétés physico-chimiques de l'aluminium

L'aluminium cristallise dans une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 4,04912 Å à 298 °K. Dans l'état solide, cette structure représente la seule forme stable. L'aluminium est un métal très malléable, de couleur argentée et non toxique (bien que le cation Al^{3+} ait une toxicité non négligeable), ayant une masse volumique de 2.698 g/cm³ à 25°C (pour l'aluminium d'une pureté supérieure à 99.99%) [3]. Sa densité est environ trois fois moins que

l'acier. C'est pourquoi il est largement utilisé dans l'industrie aéronautique, ferroviaire et navale, et son utilisation dans l'industrie automobile ne cesse de croître [4].

Tableau I. 1 Propriétés physico-chimiques de l'aluminium pur [3]

Propriétés d'aluminium	
Masse volumique	2698 kg /m ³
Point de fusion	660 °C
Point d'ébullition	2477 °C
Conductivité thermique	237 W/m.K
Coefficient de dilatation linéique	23. 10 ⁻⁶
Capacité thermique massique	900 j /mol .k
Capacité thermique molaire	24,29 j / mol . k
Résistivité électrique	2,6548 .10 ⁻⁸ Ω.m a 25°C

Le tableau 1 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'aluminium à l'état pur. Ses points de fusion et d'ébullition sont, respectivement, 660°C et 2277°C. La responsabilité des excellentes caractéristiques de fonderie des alliages légers incombe à l'étendue du domaine liquide. On considère généralement que la conductivité électrique de l'aluminium pur à 99,996 % à température ambiante est de l'ordre de $2,6548 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, ce qui représente 64,94% de celle du cuivre [5], ce qui a conduit à son adoption comme alternative dans de nombreuses applications électriques (câbles aériens). De plus, l'aluminium est employé sous forme de barres ou de tubes dans les postes de connexion des réseaux électriques aériens à haute et moyenne tension, grâce à sa légèreté et sa facilité d'installation.

Il est également utilisé dans les câbles téléphoniques souterrains et sous-marins, ainsi que dans les postes blindés isolés à l'hexafluorure de soufre (SF₆), offrant ainsi une protection efficace contre les champs électriques et magnétiques [4].

À température ambiante, la conductivité thermique de l'aluminium non allié est généralement reconnue comme étant de $237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. L'aluminium a une forte affinité pour l'oxygène [6], ce qui entraîne généralement la formation d'une fine couche d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Cette couche protège l'aluminium des effets de l'air, de la température, de l'humidité et des agressions

chimiques. L'alumine, bien que très dure, ne conduit pas bien l'électricité. Il possède un point de fusion élevé, légèrement au-dessus de 2000 °C [5]. Ces propriétés font de l'aluminium un matériau très polyvalent et largement utilisé dans divers secteurs industriels. L'aluminium pur possède une très bonne conductivité thermique, représentant environ 60 % de celle du cuivre, qui reste le métal le plus performant dans ce domaine. La conductivité thermique des alliages d'aluminium varie en fonction de leur composition chimique et de leur état métallurgique [4].

II.3 Réactions chimiques de l'aluminium

Même si l'aluminium est considéré comme l'un des métaux commerciaux les moins nobles, il affiche une remarquable stabilité dans divers environnements oxydants. Lorsqu'il est exposé à l'oxygène, l'aluminium crée une couche d'oxyde connue sous le nom d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Cette couche offre une protection efficace à l'aluminium contre la corrosion [7], [5].

II.3.1. Interaction avec l'air

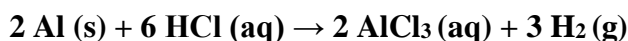
L'aluminium n'interagit pas avec l'air puisqu'une mince pellicule d'oxyde sur sa surface le préserve des agressions de son environnement. Toutefois, si la couche d'oxyde est compromise et que le métal d'aluminium est mis à nu, il réagit de nouveau avec l'oxygène amphotère, ce qui entraîne la formation d'une nouvelle couche d'oxyde [6].



II.3.2. Réaction en présence d'acides

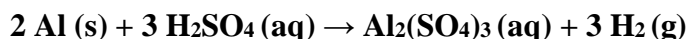
L'aluminium réagit différemment avec chaque acide : avec l'acide chlorhydrique (HCl), la réaction est vive, produisant du AlCl_3 et dégageant de l'hydrogène (H_2); l'acide sulfurique concentré et chaud (H_2SO_4) provoque une attaque violente avec formation de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et dégagement de SO_2 toxique, alors que sa version diluée réagit plus modérément ; l'acide nitrique (HNO_3), même concentré, passive la surface de l'aluminium en formant une couche protectrice d'oxyde (Al_2O_3) qui bloque généralement la réaction, sauf si cette couche est endommagée par chauffage ou abrasion, auquel cas il se forme du $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ avec dégagement de NO_x ; enfin, l'acide phosphorique (H_3PO_4) réagit plus lentement en générant une couche de phosphate d'aluminium (AlPO_4) qui limite la corrosion, ce qui en fait un acide moins agressif que les autres, souvent utilisé dans les traitements de surface anticorrosion. Chaque acide présente ainsi une réactivité caractéristique : HCl pour une attaque rapide, H_2SO_4 concentré pour une oxydation puissante, HNO_3 pour sa capacité à passiver, et H_3PO_4 pour son action modérée et contrôlée [5].

- La réaction avec l'acide chlorhydrique dilué est vive et exothermique :



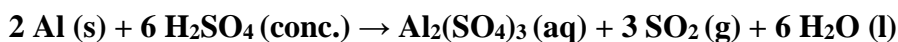
Avec un dégagement important de bulles d'hydrogène.

- Réaction avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) dilué :



La réaction est similaire à celle avec HCl, mais moins rapide.

- La réaction avec l'acide sulfurique concentré et chaud :



Une réaction violente avec dégagement de dioxyde de soufre (SO₂), qui est un gaz toxique et irritant.

- La réaction avec l'acide nitrique (HNO₃) :

L'acide nitrique, qu'il soit dilué ou concentré, forme une couche protectrice d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) qui passive la surface du métal, empêchant une attaque ultérieure. Si la couche d'oxyde est endommagée par chauffage ou abrasion :

Avec HNO₃ dilué :

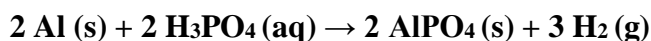


Avec HNO₃ concentré et chauffé :

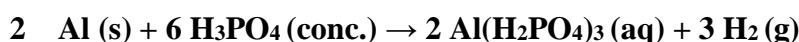


Avec un dégagement de dioxyde d'azote (NO₂), un gaz roux et toxique, réaction parfois explosive sous forte chaleur.

- La réaction avec H₃PO₄ dilué (solution aqueuse) produit du phosphate d'aluminium et dégage de l'hydrogène (H₂) :

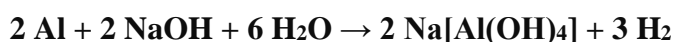


- La réaction avec H₃PO₄ concentré et chauffé reste modérée comparée à H₂SO₄ ou HNO₃ concentrés :



II.3.3 Réaction avec les alcalis

L'aluminium réagit avec les solutions concentrées et chaudes d'alcalis, comme l'hydroxyde de sodium (NaOH), pour former des aluminates solubles en libérant du dihydrogène gazeux (H₂). Cette réactivité s'explique notamment par l'électronégativité proche de l'aluminium et de l'oxygène, ce qui favorise la formation de liaisons covalentes Al–O et, par conséquent, la formation de complexes d'aluminates. Il se forme une solution incolore contenant du tétrahydroxoaluminate de sodium Na[Al(OH)₄], accompagnée d'un dégagement de gaz [5].



La réaction de l'aluminium avec les alcalis comme la soude (NaOH) nécessite des conditions spécifiques ; une solution concentrée ($\geq 20\%$) et chauffée ($50-80^\circ\text{C}$) pour une réaction rapide, alors qu'en milieu dilué ou à froid, la réaction devient très lente. Cette propriété trouve plusieurs applications industrielles comme le dégraissage (dissolution des couches d'oxyde par bains alcalins chauds), ou la production d'hydrogène (méthode alternative de génération de H_2), et le recyclage des déchets d'aluminium (via dissolution alcaline). Contrairement aux acides qui produisent des sels d' Al^{3+} (comme AlCl_3) avec dégagement de H_2 , les milieux alcalins forment des complexes solubles (aluminates) tout en libérant également du dihydrogène, illustrant ainsi la nature amphotère de l'aluminium qui réagit à la fois avec les acides et les bases.

II.4 Propriétés électrochimiques

Le potentiel standard très négatif du couple Al^{3+}/Al ($E^\circ = -1,66 \text{ V/ENH}$) révèle la forte réactivité de l'aluminium. Cependant, cette réactivité est atténuée par la formation spontanée d'une fine couche d'oxyde protectrice (Al_2O_3) à sa surface au contact d'oxydants comme l'oxygène ou l'eau, selon la réaction : $4 \text{Al} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3$. Cette passivation explique pourquoi le potentiel réel mesuré en milieu aqueux à 25°C est d'environ $-0,5 \text{ V/ENH}$ [5], valeur significativement plus élevée que le potentiel standard. L'écart important entre ces deux valeurs ($-1,66 \text{ V}$ et $-0,5 \text{ V}$) témoigne de l'efficacité de cette couche d'oxyde qui se forme à l'interface métal-solution, modifiant considérablement le comportement électrochimique de l'aluminium [5], [6]. La présence de ce film continu d'oxyde d'aluminium confère au métal un caractère passif en formant une barrière protectrice qui l'isole de son environnement. En réalité, ce film contrôle les échanges entre le métal et le milieu environnant.

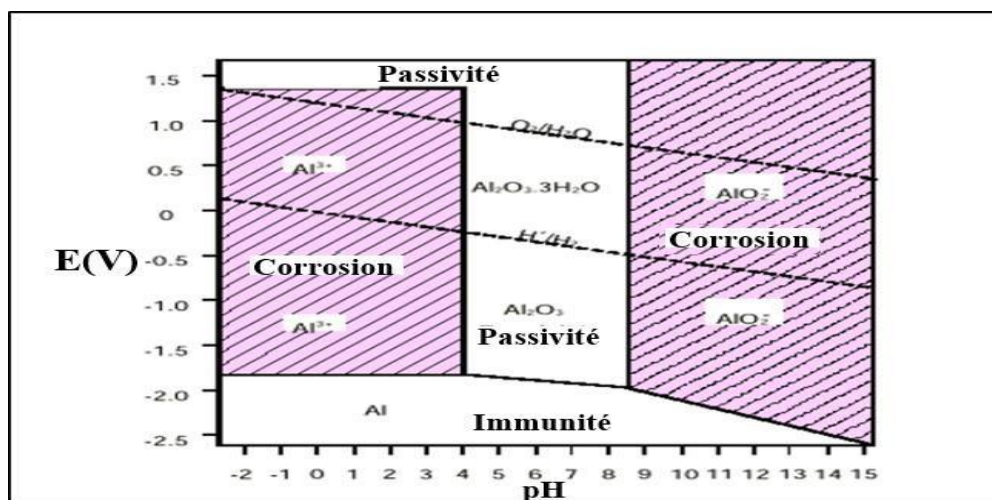
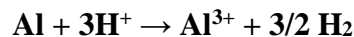


Figure I. 1 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C

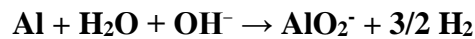
[6]

La Figure I.1 illustre le diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau à 25 °C. Ce diagramme permet de déterminer l'état thermodynamique de l'aluminium pur en fonction du pH et du potentiel appliqué. L'aluminium est considéré comme un métal peu noble, car sa zone d'immunité se situe à des potentiels nettement inférieurs à ceux correspondant au domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, selon la valeur du pH, trois comportements possibles peuvent être observés [6].

- ✓ À des valeurs de pH inférieures à 4, l'acidité élevée de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} , selon la réaction suivante :



- ✓ À des pH supérieurs à 8, l'aluminium se dissout sous forme d'ions aluminate (AlO_2^-) selon la réaction suivante :



Dans les deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une réaction de décomposition de l'eau, entraînant un dégagement d'hydrogène gazeux.

En revanche, pour des pH proches de la neutralité (entre 4,0 et 9,0), l'aluminium développe spontanément une fine couche d'oxyde (Al_2O_3) d'une épaisseur de quelques nanomètres. Cette couche passive confère au métal une excellente résistance à la corrosion généralisée. Cependant, l'efficacité protectrice de cette couche dépend fortement des conditions environnementales telles que le temps d'immersion, le pH et la température [6]. L'aluminium et ses alliages sont reconnus pour leur excellente résistance à la corrosion due aux différentes conditions climatiques, que ce soit dans les environnements marins, urbains ou industriels. Cela les rend moins sensibles à l'humidité, au sel et à la pollution, assurant ainsi une plus grande longévité [8].

II.5 Types d'aluminium et leurs caractéristiques

L'aluminium est un matériau extrêmement polyvalent, disponible sous différentes formes et alliages, chacun adapté à des applications spécifiques en fonction de ses propriétés mécaniques, chimiques et physiques. On distingue principalement deux grandes catégories : l'aluminium pur et les alliages d'aluminium (Tableau I.2) [9].

Tableau I. 2 Types d'aluminium et ses alliages

Série	Type/Code	Composition principale	Caractéristiques	Utilisations principales
1000	1050, 1100	Aluminium pur (99%+)	Excellente conductivité, très malléable, bonne corrosion	- Câbles électriques, emballage alimentaire, réflecteurs - Anodisation décorative
2000	2017, 2024	Al-Cu (cuivre)	Haute résistance, faible corrosion	Aéronautique, pièces structurelles
3000	3003, 3105	Al-Mn (manganèse)	Bonne formabilité, résistance moyenne	Équipements culinaires, toitures, panneaux
4000	4032, 4043	Al-Si (silicium)	Bonne résistance thermique	Pistons, soudures, radiateurs
5000	5052, 5083	Al-Mg (magnésium)	Excellente résistance marine, soudable	Construction navale, réservoirs, structures offshore
6000	6061, 6063	Al-Mg-Si	Bonne résistance, bonne soudabilité	Charpentes, profilés, véhicules
7000	7075, 7049	Al-Zn (zinc)	Très haute résistance	Aérospatial, équipements sportifs, militaire
8000	8011, 8079	Autres éléments (Fe, Li)	Spécialisés, propriétés variées	Emballages techniques, applications spécifiques

L'aluminium pur (série 1000, comme le 1050 ou le 1100) est apprécié pour sa excellente conductivité électrique et thermique, ainsi que sa résistance à la corrosion. Cependant, sa faible résistance mécanique le limite à des usages où la ductilité et la malléabilité priment, comme dans les câbles électriques, les feuilles d'emballage ou les réflecteurs.

Les alliages d'aluminium, en revanche, sont renforcés par l'ajout d'éléments d'addition tels que le cuivre (série 2000), le manganèse (série 3000), le silicium (série 4000), le magnésium (série 5000), ou le zinc (série 7000). Par exemple, les alliages de la série 5000 (comme le 5083) offrent une excellente résistance à la corrosion marine, ce qui les rend idéaux pour les constructions navales. Les alliages de la série 6000 (comme le 6061), avec du magnésium et du silicium, sont très utilisés en construction mécanique et en architecture grâce à leur bon compromis entre résistance et soudabilité. Enfin, les alliages de la série 7000 (comme le 7075), riches en zinc, sont parmi les plus résistants et sont employés dans l'aérospatiale et les applications militaires.

II.6 Influence des éléments d'alliage sur les propriétés d'aluminium

L'aluminium pur, non allié, présente des propriétés mécaniques limitées. Pour pallier cette faiblesse et améliorer ses performances, on introduit divers éléments d'alliage lors de la fusion. Ces ajouts permettent d'obtenir des alliages aux caractéristiques spécifiques, telles qu'une résistance accrue, une meilleure ductilité ou encore une plus grande dureté, selon les besoins. Cependant, pour atteindre les propriétés désirées avec précision, il est essentiel de bien connaître l'influence de chaque élément d'alliage [10]. Ci-dessous sont présentés les cinq principaux éléments couramment utilisés dans l'élaboration des alliages à base d'aluminium

- **Cuivre (Cu)** : Le cuivre forme avec l'aluminium le composé CuAl_2 , responsable du durcissement des alliages. Il contribue également à l'amélioration de la résistance mécanique, à la réduction du retrait lors de la coulée, ainsi qu'à une meilleure usinabilité. Toutefois, il a pour inconvénient de réduire la résistance à la corrosion [11]. Les alliages contenant entre 4 et 6 % de cuivre présentent une excellente réponse aux traitements thermiques [12].
- **Magnésium (Mg)** : Il s'agit de l'élément le plus efficace pour renforcer les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium.
- **Manganèse (Mn)** : Le manganèse augmente la résistance mécanique à haute température et réduit le retrait à la solidification dans les alliages de fonderie. Cependant, comme ces

alliages ne subissent pas de durcissement mécanique, l'effet du manganèse reste limité [13]. En raison de sa faible solubilité, il est parfois considéré comme une impureté [14].

- **Silicium (Si)** : Présent dans la majorité des alliages de fonderie, le silicium améliore significativement la coulabilité du métal, réduisant ainsi les risques de fissuration. En revanche, il diminue l'usinabilité des pièces et complique le traitement anodique à des fins décoratives.
- **Zinc (Zn)** : Le zinc améliore les propriétés mécaniques de l'alliage, bien que moins efficacement que le cuivre. Il a cependant pour effet de réduire la résistance à la corrosion.

II.7 Influence des impuretés sur les propriétés de l'aluminium

Les impuretés présentes dans les alliages d'aluminium jouent un rôle non négligeable, car elles peuvent modifier intentionnellement ou non les propriétés du matériau. Voici les principales impuretés rencontrées et leurs effets (Tableau I.3) :

Tableau I. 3 Principales impuretés présentes dans les alliages d'aluminium et leurs effets

Élément	Effets principaux	Mécanismes/Interactions	Seuil critique
Bore (B)	- Affinage des grains - Améliore la conductivité électrique	Formation de TiB_2 avec Ti, favorisant la germination de grains fins. Piégeage des éléments V, Ti, Cr.	0,001–0,01 %
Chrome (Cr)	- Réduit la corrosion sous contrainte (alliages Al-Zn-Mg) - Augmente la résistivité	Formation de précipités complexes avec Mg/Zn.	< 0,3 %
Fer (Fe)	- Détérioré les propriétés mécaniques - Perturbe la coulée	Formation de phases fragiles (Al_3Fe). Effets atténués par Cr/Mn.	< 0,13 % (haute pureté)
Nickel (Ni)	- Augmente la résistance mécanique - Réduit la ductilité et le coefficient de dilatation thermique	Formation de précipités durs (Al_3Ni). Synergie avec Cu pour les hautes températures.	< 0,1 % (sauf alliages spéciaux)
Titane (Ti)	- Affinage des grains - Peut réduire l'usinabilité	Formation de $TiAl_3$ (> 0,4 %). Efficacité accrue après laminage/traitement thermique.	0,01–0,2 % (affinage)

Le bore (B), en présence d'autres métaux, forme des borures comme le TiB_2 qui favorisent la création de sites de germination stables interagissant avec les phases d'affinement des grains (telles que $TiAl_3$) dans l'aluminium liquide, tout en améliorant la conductivité électrique par la précipitation d'éléments comme V, Ti ou Cr [13]. Bien que souvent considéré comme impureté, le chrome (Cr) réduit la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages Al-Zn-Mg et influence principalement la résistivité électrique [10]. Le fer (Fe), impureté naturelle, dégrade les propriétés mécaniques et perturbe l'alimentation en métal liquide lors de la coulée, nécessitant une limitation à moins de 0,13% dans les alliages haute pureté [15], bien que ses effets puissent être partiellement compensés par la présence conjointe de Cr et Mn [13]. Le nickel (Ni) augmente la résistance mécanique au détriment de la ductilité [13] et, dans les alliages Al-Si, il élève la dureté tout en réduisant le coefficient de dilatation thermique, souvent utilisé avec le cuivre pour des applications haute température [10]. Enfin, le titane (Ti), bien que classé comme impureté, est un excellent affineur de structure dendritique ; à des teneurs supérieures à 0,4%, il forme du $TiAl_3$ qui peut diminuer l'usinabilité mais optimiser l'affinage, particulièrement après laminage ou traitement thermique [13], [15].

III. Méthodes de nettoyage de l'aluminium

Les techniques classiques de nettoyage de l'aluminium, comme l'emploi de substances chimiques ou le nettoyage mécanique, soulèvent diverses problématiques, en particulier du fait de leurs impacts négatifs sur l'environnement, des dangers potentiels pour la santé humaine et du risque d'abîmer la surface de l'aluminium au fil du temps. Ces restrictions ont incité les chercheurs et les professionnels de l'industrie à trouver des substituts plus sûrs et plus performants. La méthode de nettoyage électrochimique, basée sur des réactions électrochimiques pour un nettoyage précis et maîtrisé de l'aluminium sans le détériorer, figure parmi les solutions qui ont suscité un intérêt grandissant ces dernières années.

III.1 Nettoyage chimique

Le nettoyage chimique en utilisant des acides (HCl) ou des bases (NaOH) pour dissoudre les oxydes et éliminer les contaminants. Il peut également être réalisé avec des solvants organiques (dégraissants, alcools, dichloroéthane, etc....).



Figure I. 2 : Nettoyage chimique

Les inconvénients de cette méthode sont nombreux :

- Pollution élevée,
- Consommation importante de produits chimiques,
- Coûts très élevés avec l'utilisation de solvants organiques,
- Risque de corrosion du métal et danger pour la santé des opérateurs en raison de l'exposition à des substances toxiques.

Le nettoyage ou le polissage chimique (Bright Dip) est un procédé de polissage chimique de la pièce, et peut être considéré comme une opération préparatoire à l'anodisation, consistant en une attaque chimique des pièces en aluminium à l'aide d'un mélange d'acides. L'effet recherché est une dissolution partielle et préférentielle de la surface, aboutissant à une finition miroir. Cette méthode remplace les procédés d'électropolissage ou de galvanoplastie pour des articles spécialisés tels que les ornements automobiles, les cadres de photos, les contenants cosmétiques et bien d'autres [16].

- Les problèmes liés au nettoyage de l'aluminium ne sont pas simples, en raison de la sensibilité du métal et de sa réactivité avec de nombreuses solutions de nettoyage couramment utilisées.



Figure I. 3 : Pièces polies chimiquement [16]

- On utilise des solutions alcalines, des détergents ou des nettoyants acides, séparément ou ensemble, dans différentes combinaisons

III.2 Nettoyage mécanique par polissage

Ce procédé utilise des polisseuses, ou du sable sous pression ou des billes abrasives pour éliminer les impuretés et la couche d'oxyde.



Figure I. 4 : Polissage mécanique

Les inconvénients de cette méthode sont :

- Le coût d'investissement élevé, nécessitant des équipements spécifiques tels que des polisseuses, des compresseurs, des chambres de traitement et des combinaisons de protection.
- Elle présente également des risques liés à la production de poussières métalliques et de particules en suspension.
- Ce procédé peut endommager la surface de l'aluminium et provoquer des micro-rayures.

III.3 Nettoyage par ultrasons

Les feuilles d'aluminium sont plongées dans un bain contenant un produit spécifique, tandis que des ondes ultrason sont utilisées pour détacher les impuretés.

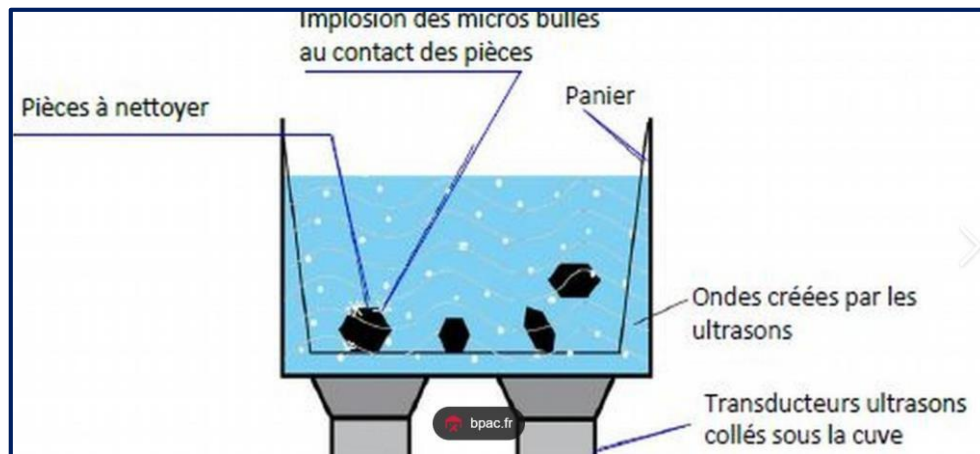


Figure I. 5 : Nettoyage par ultrasons

Les inconvénients de cette méthode sont :

- Le coût élevé des bains ultrasons industriels et nécessite une maintenance régulière.
- Lorsque la surface des échantillons est grande, le procédé devient plus difficile.
- L'utilisation de produits spécifiques.

III.4 Nettoyage électrochimique

L'aluminium est souvent soumis à des traitements de surface pour améliorer ses performances. Ces procédés, tels que l'anodisation, le chromage ou le revêtement en poudre, permettent d'accroître sa résistance à la corrosion, d'améliorer son apparence esthétique et de renforcer sa durabilité face aux agressions extérieures. Ces traitements sont particulièrement utilisés dans l'industrie automobile, l'aéronautique et le bâtiment, où les pièces en aluminium doivent résister à des conditions environnementales exigeantes.

Le nettoyage électrochimique est une étape cruciale pour assurer la qualité et la performance des pièces en aluminium dans de nombreuses applications industrielles. Ce procédé améliore significativement la résistance à la corrosion en éliminant les impuretés de surface et en procurant une finition lisse, tout en réduisant le frottement grâce à l'élimination des irrégularités microscopiques. Il permet également un ébavurage efficace et un nettoyage en profondeur, assurant une surface propre, exempte de contaminants. En plus de ses avantages fonctionnels, il offre une finition miroir qui améliore l'esthétique des pièces, tout en contribuant à leur durabilité en réduisant les contraintes mécaniques résiduelles, ce qui prolonge la durée de vie et la fiabilité des composants en aluminium [17].

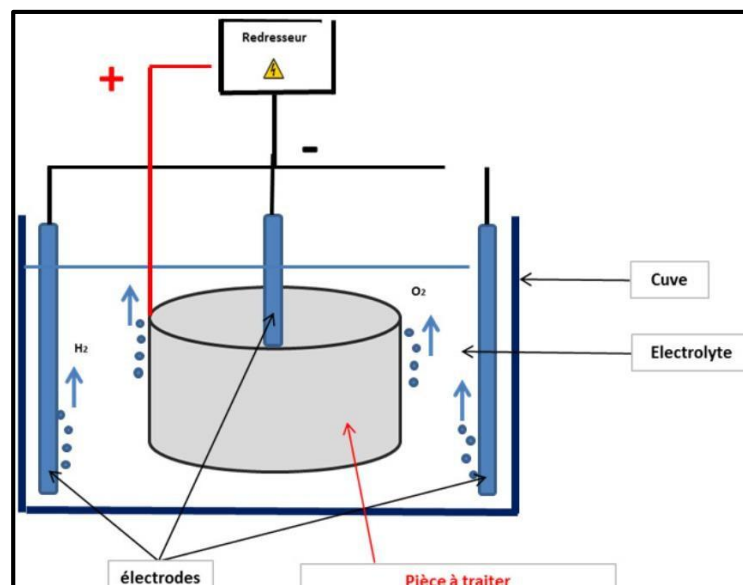


Figure I. 6 : Nettoyage électrochimique

Le nettoyage électrochimique de l'aluminium, est un procédé efficace permettant d'éliminer les impuretés, l'oxydation, les graisses et autres contaminants de la surface métallique en utilisant un courant électrique dans un bain électrolytique. Ce processus repose sur plusieurs phénomènes dynamiques qui influencent directement la qualité et l'efficacité du nettoyage, notamment [18]:

- ✓ Le déplacement des réactifs à une échelle nanométrique à proximité de l'électrode.
- ✓ Le transfert des électrons et des espèces chimiques impliquées dans la réaction.
- ✓ L'adsorption des réactifs et des produits intermédiaires sur la surface métallique.
- ✓ L'éloignement des produits formés après réaction pour garantir une surface propre.
- ✓ Les réactions électrochimiques se produisant directement au niveau de l'électrode

Ces différentes interactions ne se limitent pas uniquement au nettoyage du métal, mais elles préparent également la surface à d'autres traitements, notamment l'anodisation de l'aluminium, qui constitue une extension importante du nettoyage électrochimique. Ce procédé transforme la surface de l'aluminium en une couche d'oxyde d'aluminium par réaction électrochimique. Cette couche présente des propriétés remarquables ; elle est d'une dureté comparable à la céramique, transparente et solidement liée au matériau, contrairement à d'autres méthodes de traitement de surface. De plus, son épaisseur peut être ajustée en fonction des besoins spécifiques de l'application [19]

L'anodisation n'est pas seulement un moyen de protéger l'aluminium contre la corrosion, mais elle offre également des avantages esthétiques et techniques. Elle forme une couche isolante électriquement, renforçant la résistance du métal à l'usure et à l'oxydation, avec une épaisseur adaptable selon la destination finale du produit. Ainsi, le nettoyage électrochimique et l'anodisation sont deux processus complémentaires visant à améliorer la qualité et la durabilité de l'aluminium dans diverses applications [20].

Le nettoyage électrochimique pourrait ainsi répondre aux besoins des industriels en offrant une alternative économique et respectueuse de l'environnement. Ces avantages sont :

- Réduction de l'utilisation d'acides et de solvants polluants.
- Faible consommation énergétique si les conditions sont optimisées.
- Moins de solvants à traiter et possibilité de recyclage des bains électrolytiques.
- Excellente efficacité sur toute la surface, y compris les zones difficiles d'accès.

IV. Types de nettoyage électrochimique

Le nettoyage électrochimique s'effectue par l'application d'un courant électrique à travers une solution électrolytique, ce qui entraîne une réaction électrochimique permettant de retirer les contaminations présentes à la surface du métal. La sélection de la méthode de nettoyage est déterminée par le type de métal, l'ampleur de la contamination et l'usage prévu du matériau [21].

IV.1 Nettoyage anodique

Dans cette technique, le métal à décontaminer est connecté à l'électrode positive (anode). Quand le courant électrique circule, une réaction d'oxydation se déclenche à la surface du métal, provoquant l'élimination des impuretés et des dépôts amassés.

Cette technique est couramment employé pour préparer les surfaces avant des opérations de

peinture ou de revêtement électrochimique, garantissant ainsi une adhérence optimale [22].

IV.2 Nettoyage cathodique

Dans le processus de nettoyage cathodique, le métal est relié à l'électrode de polarité négative (cathode). La réaction électrochimique provoque le dépôt d'hydrogène sur la surface métallique, facilitant ainsi l'élimination des huiles et substances organiques fixées au métal. Cette méthode de nettoyage est plus adaptée aux métaux délicats susceptibles d'être affectés par la forte réaction chimique du nettoyage à l'anode [23].

IV.3 Nettoyage par électrolyse alternée

Cette technique fait appel à un courant alternatif plutôt qu'à un courant continu, ce qui favorise l'alternance du métal entre les électrodes positives et négatives. Cette méthode propose un nettoyage plus homogène et diminue le danger de détérioration de la surface métallique [21].

IV.4 Anodisation dure

L'anodisation dure suit les mêmes principes de base que l'anodisation décorative et protectrice. La différence réside dans le fait que l'anodisation dure est réalisée à basse température et à courant élevé. Les pores de la couche anodisée dure sont plus petits que ceux de l'anodisation classique. Dans ce cas, la couche anodisée est très dure, résistante à l'abrasion, mais reste néanmoins poreuse. En raison de cette couche très dure d'oxyde d'aluminium, les pièces anodisées dures conviennent à un large éventail d'applications, allant des applications militaires à une multitude d'autres utilisations telles que des pièces pour l'industrie électrique, des pièces mécaniques, des ustensiles de cuisine en aluminium, etc [24].

L'anodisation dure est réalisée dans un bain d'acide sulfurique contenant 180-200 g/l d'acide et une petite quantité d'aluminium dissous. La température de fonctionnement est contrôlée entre -5 et 0 °C, mais dans certains cas, une couche d'oxyde acceptable peut être obtenue à des températures légèrement plus élevées. L'oxyde poreux résultant peut ensuite être coloré et scellé, mais les limitations de la couleur finale sont déterminées par le type d'oxyde et la couleur utilisée.

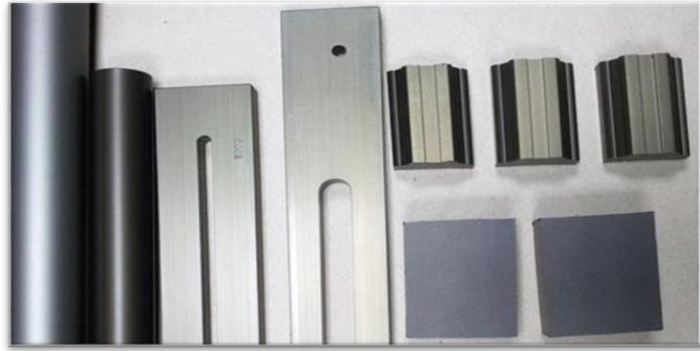


Figure I. 7 : Différents types de pièces anodisées dures [16]

V. Anodisation et coloration de l'aluminium

L'anodisation est un procédé électrochimique qui permet de former une couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) protectrice et durable à la surface du métal. Initialement observée en 1857, cette technique exploite le phénomène naturel de passivation de l'aluminium, où une fine couche d'oxyde (≈ 3 nm) se forme spontanément au contact de l'air. L'anodisation renforce cette couche (jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres) en utilisant l'aluminium comme anode dans un bain électrolytique, améliorant ainsi sa résistance à la corrosion, son esthétique et ses propriétés mécaniques [23, 24]. Pour garantir une anodisation uniforme et optimale, la surface de l'aluminium doit subir des étapes de préparation rigoureuses. Une fois la couche d'oxyde formée, il est possible de la colorer par divers procédés. La structure poreuse de l'oxyde anodique permet l'absorption de colorants organiques ou l'insertion de pigments métalliques, donnant ainsi une large palette de couleurs. Deux techniques principales sont couramment utilisées : la coloration par trempage, où l'oxyde est plongé dans un bain contenant un colorant, et la coloration électrolytique, où des sels métalliques sont déposés électrochimiquement dans les pores de l'oxyde. Après la coloration, une étape de colmatage est nécessaire pour refermer les pores et fixer durablement la teinte. Ce processus confère à l'aluminium anodisé un aspect esthétique stable dans le temps, en plus d'améliorer encore sa résistance aux agressions extérieures.

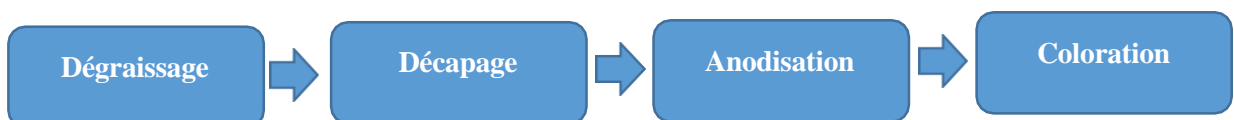


Figure I. 8 : Etapes de l'anodisation et coloration de l'aluminium

V.1 Dégraissage

La présence de contaminants organiques, tels que les huiles et graisses, sur la surface de l'aluminium peut compromettre l'adhérence et l'uniformité de la couche anodique. Pour garantir une surface parfaitement propre, deux méthodes principales de dégraissage sont employées, adaptées selon la taille et la nature des pièces à traiter. Pour les pièces volumineuses ou présentant des géométries complexes, l'utilisation de solvants organiques chlorés (comme le trichloréthylène ou le perchloréthylène) en phase vapeur est privilégiée. Cette technique permet un nettoyage efficace par condensation des vapeurs de solvant sur la surface, éliminant ainsi les résidus gras sans contact mécanique. En revanche, pour les pièces plus petites ou sensibles aux solvants agressifs, des solutions aqueuses alcalines additionnées de tensioactifs sont recommandées. Ces bains, souvent à base de soude ou de phosphates, dissolvent les contaminants tout en préservant l'intégrité du métal grâce à des inhibiteurs de corrosion intégrés. Dans les deux cas, le choix des agents nettoyants doit éviter toute attaque chimique de l'aluminium, qui pourrait altérer sa réactivité lors de l'anodisation [25]. Un rinçage minutieux à l'eau déminéralisée est ensuite nécessaire pour éliminer toute trace de produits nettoyants avant les étapes suivantes du procédé.

V.2 Décapage

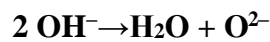
Le décapage constitue une phase cruciale de préparation de surface visant à éliminer les oxydes naturels ou thermiques irréguliers qui pourraient nuire à la qualité de l'anodisation. Ce traitement s'effectue en deux étapes distinctes mais complémentaires. Dans un premier temps, les pièces aluminium sont immergées dans un bain acide, généralement composé d'acide sulfurique (10-30% en volume) ou phosphorique (5-15%), qui dissout efficacement les couches d'oxyde existantes tout en révélant une surface métallique parfaitement propre. Cette attaque chimique doit être minutieusement contrôlée en termes de concentration, température (20-40°C) et durée (1-10 minutes selon l'épaisseur des oxydes) pour éviter une surattaque du substrat. Immédiatement après ce traitement acide, les pièces subissent un rinçage approfondi à l'eau déminéralisée, suivi d'une immersion dans une solution inhibitrice (nitrate de sodium à 5-10% ou chromate en milieu acide) qui forme une couche passivante temporaire. Cette étape d'inhibition est essentielle pour retarder la reformation spontanée de l'oxyde au contact de l'air pendant le transfert vers le bain d'anodisation, garantissant ainsi une réactivité optimale de la surface [26]. La maîtrise de ces paramètres permet d'obtenir une surface parfaitement préparée, étape fondamentale pour obtenir une couche anodique régulière et parfaitement adhérente

V.3 Procédé d'anodisation

Le procédé d'anodisation repose sur un mécanisme électrochimique où l'aluminium, polarisé en tant qu'anode, est immergé dans un bain électrolytique typiquement composé d'acide sulfurique à une concentration de 15-20%. Ce milieu acide permet une oxydation contrôlée du métal selon deux réactions électrochimiques fondamentales. À l'anode, l'aluminium réagit avec l'eau pour former de l'alumine (Al_2O_3) selon la réaction :



Ce qui génère ainsi la couche oxydée protectrice, qui se forme selon le mécanisme :



Parallèlement, à la cathode, les ions hydrogène présents dans la solution se réduisent pour former du dihydrogène gazeux suivant la réaction :



Ce dégagement gazeux constitue un indicateur visuel du bon déroulement du processus [25].

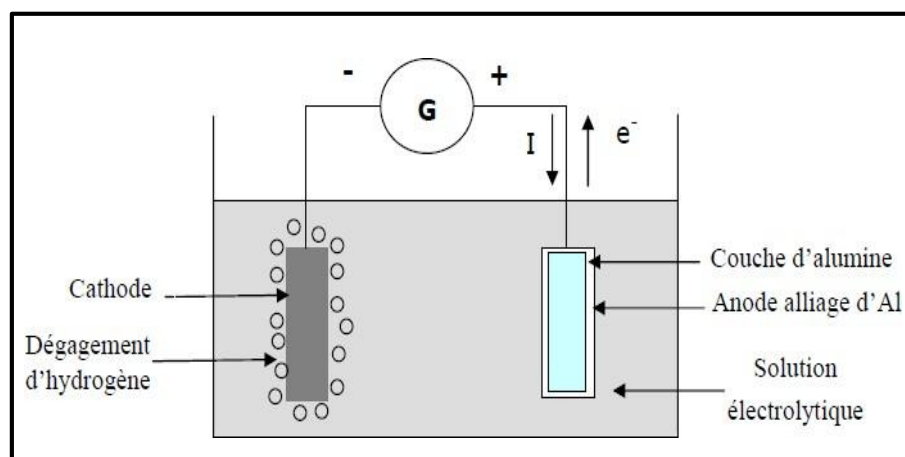


Figure I. 9 : Principe d'anodisation de l'aluminium [27]

La qualité de la couche anodique dépend étroitement du contrôle rigoureux de trois paramètres clés. La densité de courant, généralement maintenue entre 1 et 2 A/dm^2 , doit être optimisée pour assurer un équilibre entre la croissance de la couche d'oxyde et sa dissolution chimique dans l'électrolyte. La température du bain, idéalement comprise entre 20 et 25°C, influence

directement la structure poreuse de l'alumine - une élévation de température conduisant à une dissolution accrue et donc à une qualité moindre de la couche. Enfin, la durée du traitement, variable de 10 à 60 minutes, détermine l'épaisseur finale de la couche anodique, cette dernière étant proportionnelle au temps d'exposition pour des conditions opératoires données. Ces paramètres interdépendants nécessitent un ajustement précis en fonction des propriétés recherchées pour la couche anodique finale

Le procédé d'anodisation se décline principalement en deux catégories distinctes, chacune répondant à des besoins spécifiques.

L'anodisation décorative, caractérisée par des couches relativement minces (5 à 25 μm), est principalement utilisée pour des applications esthétiques. Cette technique permet l'absorption de colorants organiques ou inorganiques dans la structure poreuse de l'alumine, offrant ainsi une large palette de couleurs tout en maintenant les propriétés anticorrosion du métal.

À l'opposé, l'anodisation dure génère des couches significativement plus épaisses (dépassant 25 μm) présentant une excellente résistance à l'usure et une dureté élevée. Ce traitement est particulièrement prisé dans les applications industrielles soumises à des contraintes mécaniques sévères, telles que les composants aéronautiques, les équipements médicaux ou les pièces automobiles. La différence fondamentale entre ces deux procédés réside non seulement dans l'épaisseur de la couche, mais aussi dans la structure des pores et la composition de l'électrolyte utilisé, l'anodisation dure nécessitant généralement des températures plus basses et des densités de courant plus élevées que sa contrepartie décorative.

V.4 Coloration

La phase de coloration et finition constitue l'étape finale du processus d'anodisation, permettant d'obtenir à la fois des propriétés esthétiques et fonctionnelles. La coloration par absorption exploite la structure microporeuse caractéristique de la couche d'alumine anodisée : ces pores, d'un diamètre de 10 à 30 nm, peuvent absorber des colorants organiques (composés azoïques, anthraquinones) ou inorganiques (sels métalliques comme le nitrate de cobalt ou le sulfate d'étain). Cette étape est suivie du scellement, procédé critique consistant en une immersion dans de l'eau déminéralisée chaude (95-100°C) ou un traitement à la vapeur, provoquant l'hydrolyse de l'alumine en oxyhydroxydes (AlOOH) qui viennent obstruer les pores. Ce scellement permet non seulement de fixer durablement la couleur, mais aussi d'améliorer la résistance à la corrosion en créant une barrière étanche.

Les finitions décoratives, utilisées pour des produits grand public comme les cadres architecturaux, le mobilier design ou les boîtiers d'appareils électroniques, où l'accent est mis sur l'apparence et la variété chromatique ; Les applications industrielles hautes performances, notamment dans les secteurs aéronautique (pièces de structure) et automobile (jantes, éléments de carrosserie), où la couche anodisée doit résister à des conditions d'abrasion sévères tout en maintenant ses propriétés mécaniques.

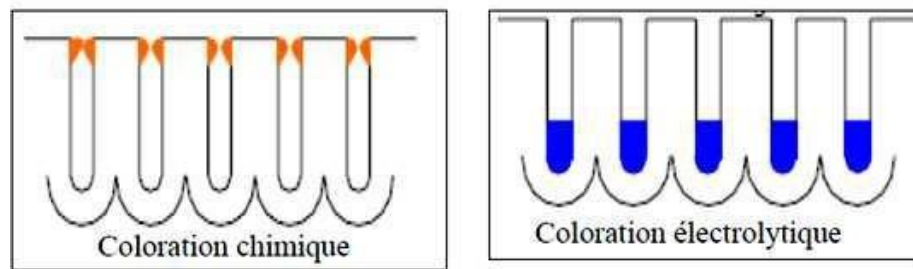


Figure I. 10 : Manière de coloration de l'Aluminium [21]

Cette étape de finition conditionne donc directement les performances finales du produit, qu'elles soient esthétiques ou techniques, tout en prolongeant considérablement la durée de vie des pièces traitées [27].

Le film d'alumine produit par électrolyse possède une structure poreuse qui lui confère la capacité d'absorber divers colorants provenant du secteur textile, qu'ils soient de nature organique ou minérale.

Concrètement, deux approches majeures de coloration peuvent être mises en œuvre :

V.4.1 Coloration chimique

Cette méthode implique l'immersion directe de la pièce anodisée dans une solution aqueuse renfermant un colorant organique. Cette technique propose un éventail étendu de couleurs, cependant la constance des nuances obtenues est généralement restreinte.

V.4.2 Coloration par électrolyse

Cette méthode s'appuie sur la réduction d'un ion métallique coloré (cation) au niveau des pores grâce à un courant alternatif. Malgré une palette de couleurs limitée, les nuances produites sont plus stables et plus durables. Grâce à des avancées récentes, cette technique a été perfectionnée en ajustant l'état de surface de la couche d'oxyde post-anodisation, ce qui a contribué à améliorer la qualité de la coloration électrolytique.

Afin de garantir la constance de la couleur, peu importe la méthode employée (chimique ou électrolytique), il est essentiel d'effectuer une phase de colmatage. Cette procédure permet d'emprisonner le colorant dans les pores de la couche d'alumine, ce qui renforce la longévité de

la coloration. Pour obtenir une teinte uniforme et durable, certaines conditions doivent être respectées. Il faut Éviter toute agression superficielle additionnelle du film durant le processus électrolytique. Assurer une uniformité en termes d'épaisseur et de porosité de la couche anodique sur l'ensemble du revêtement. Suivre strictement les critères de teinture : durée d'immersion, température, concentration du pigment et pH de la solution [28].



Figure I. 11 : Anodisation des pièces d'Aluminium et coloration [16]

V.5 Colmatage

Le colmatage constitue l'étape finale du procédé d'anodisation lorsque celui-ci est destiné à protéger le métal. Cette opération est essentielle, car elle permet de boucher les pores formés durant l'anodisation, assurant ainsi une bonne résistance à la corrosion du métal traité, et facilitant, le cas échéant, la rétention des colorants.

Il est donc crucial que le colmatage soit réalisé avec précision : une obturation incomplète compromettrait la qualité de la couche anodique. Le principe repose sur la transformation de l'alumine (Al_2O_3) générée durant l'anodisation en alumine monohydratée. Cette réaction provoque un gonflement de la couche, entraînant ainsi la fermeture des pores

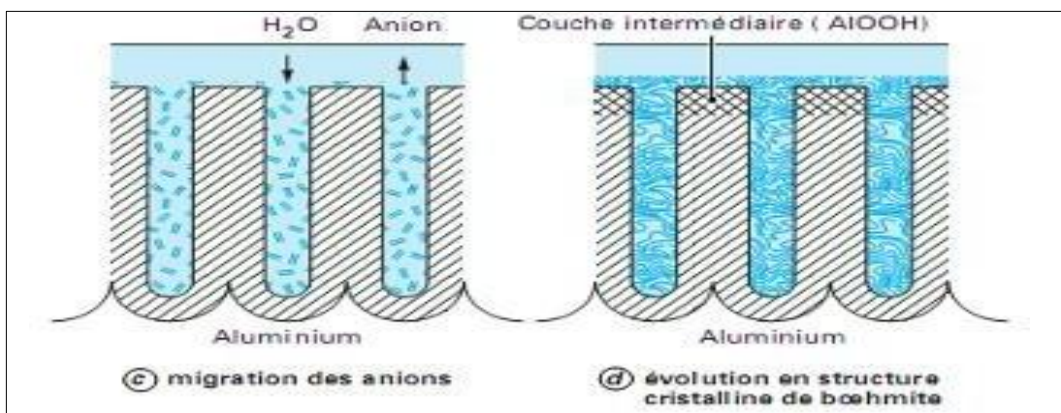


Figure I. 12 : Mécanisme de colmatage [30]

VI. Structure de la couche d'anodisation

La structure de la couche d'oxyde se représente sous forme d'un gel colloïdal constitué de deux zones distinctes comme indique la figure I.13 :

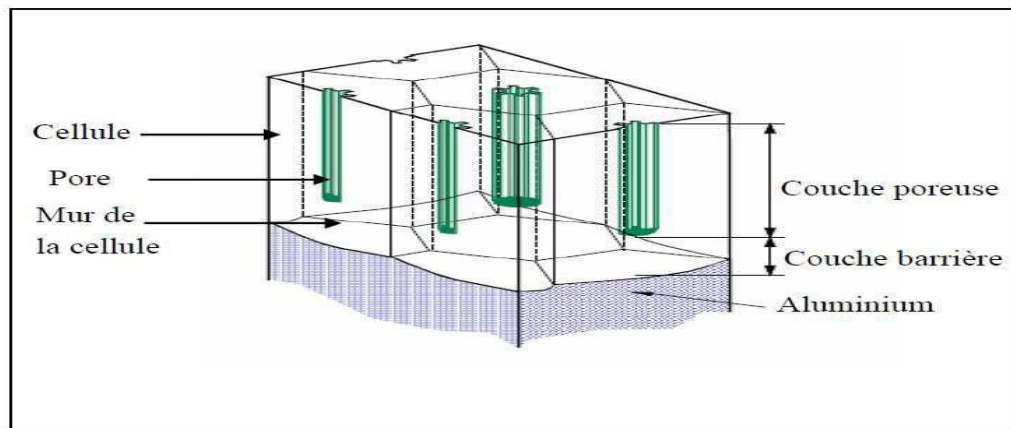


Figure I. 13 : Structure de la couche anodique [31]

La couche qui se crée lors de l'anodisation de l'aluminium est constituée de deux zones séparées :

- ✓ La première zone, désignée comme la couche barrière, est très fine (seulement quelques nanomètres d'épaisseur) et entre directement en contact avec le métal. Ce niveau est caractérisé par l'apparition de multiples points d'assaut, issus d'un commencement de dissolution localisée. Ces points servent de débuts pour la formation des pores. L'épaisseur de la barrière est fortement influencée par le type d'électrolyte employé et les conditions d'opération (tension, température, etc.).
- ✓ La seconde zone, beaucoup plus épaisse (de plusieurs micromètres), présente une structure cellulaire typiquement hexagonale. Elle se développe à partir des points d'attaque de la barrière et s'étend jusqu'à la surface de l'électrolyte. Ces points servent de centres de conduction du courant, cruciaux pour l'expansion de la couche poreuse. Durant l'électrolyse, l'électrolyte continue d'agir sur le fond des pores, contribuant ainsi à l'amincissement graduel de la barrière. Ce mécanisme encourage l'approfondissement des pores, facilitant l'entrée des ions et la montée locale de la température, ce qui propulse leur croissance en forme hexagonale. Par conséquent, un réseau progressivement formé de prismes hexagonaux adjacents et percés au centre (à section étoilée) émerge à la surface de l'aluminium [29], [30].

En fonction du pouvoir dissolvant du milieu vis-à-vis de l'oxyde d'aluminium, les couches anodiques formées peuvent présenter soit un caractère barrière, soit un caractère poreux.

VI.1 Anodisation de type barrière

Des couches anodiques de type barrière peuvent être obtenues en travaillant à densité de courant constante dans un électrolyte dépourvu d'action dissolvante sur le métal ainsi que sur son oxyde. Il s'agit notamment de solutions contenant de l'acide borique, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, du tartrate d'ammonium ou du carbonate de sodium. Dans ces conditions, une oxydation galvanostatique conduit à une élévation rapide et linéaire de la tension appliquée, indiquant une croissance homogène de la couche anodique compacte et isolante, appelée couche barrière [27].

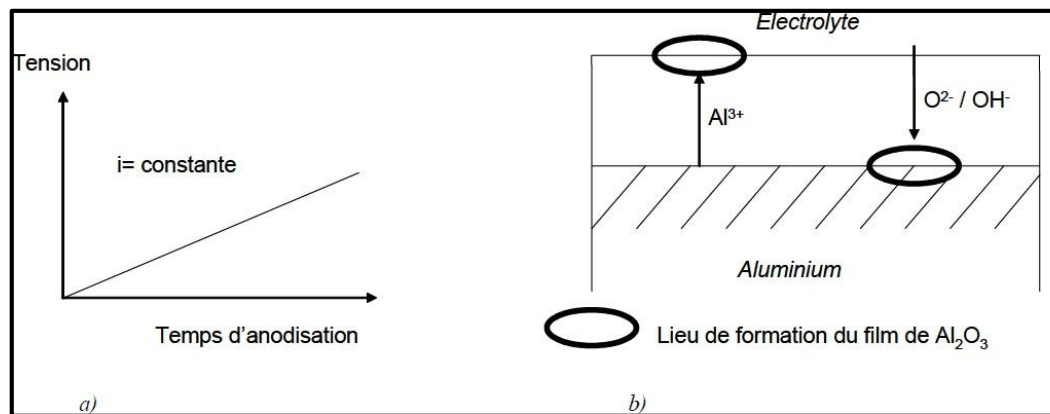


Figure I. 14 : a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante, b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière [28].

Des recherches ont montré que le film d'oxyde se développe de manière uniforme, en suivant fidèlement la rugosité de la surface de l'aluminium. Sous l'effet du champ électrique généré lors de la polarisation de l'échantillon, la formation du film anodique résulte de la migration des ions Al^{3+} depuis l'interface métal/film vers l'interface film/électrolyte, tandis que les ions O^{2-} ou OH^{-} migrent en sens inverse (figure I.14) [27].

VI.2 Anodisation de type poreux

Lorsque l'électrolyte utilisé présente un pouvoir dissolvant vis-à-vis du métal ou de son oxyde – comme c'est le cas avec les acides chromique, sulfurique ou oxalique – la formation de la couche anodique résulte d'une compétition entre deux phénomènes [27]:

- ✓ la formation de l'oxyde induite par le passage du courant électrique ;
- ✓ la dissolution chimique simultanée de cet oxyde.

Cette interaction concurrente conduit à la formation d'une couche anodique de type duplex. Autrement dit, un film d'oxyde adhérent se développe sur la surface de l'anode, tandis qu'une dissolution progressive du film à l'interface métal/électrolyte se produit en parallèle, bien que de manière plus lente. Ce phénomène engendre l'apparition de pores au sein du revêtement. De nombreuses théories et modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes d'initiation, de croissance et la morphologie des couches anodiques poreuses. Le processus peut être représenté schématiquement en plusieurs étapes (figure I.15.) [27].

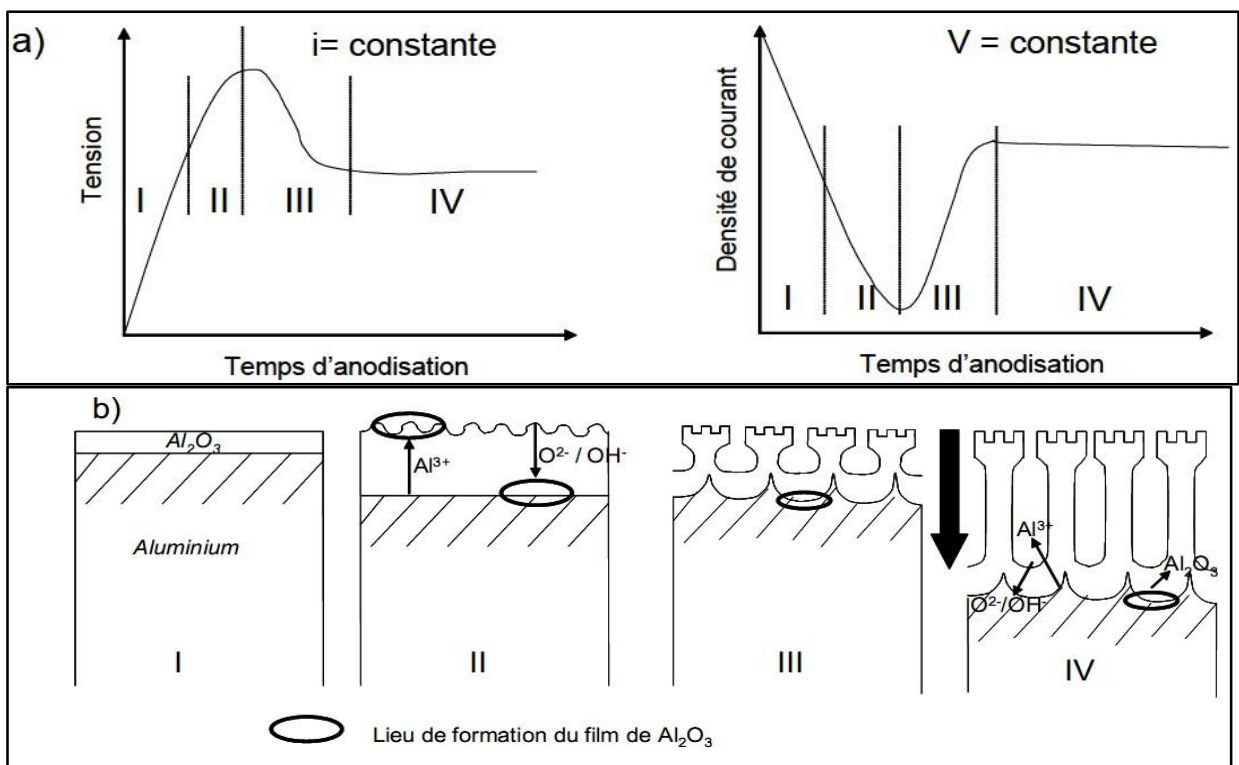


Figure I. 15 : a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux, b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux [28]

Les cinq étapes peuvent être expliquées comme suit :

✓ **Étape I :**

Dès l'application d'une tension (en mode potentiostatique) ou d'une densité de courant (en mode galvanostatique), une couche barrière se forme à la surface du substrat. Cette couche initiale présente des propriétés similaires à celles décrites précédemment. Sa formation se manifeste par une diminution rapide de la densité de courant en mode potentiostatique, ou par une élévation de la tension en mode galvanostatique.

✓ **Étape II :**

À mesure que l'intensité du courant décroît, la dissolution chimique de l'oxyde débute en plusieurs points de la surface. L'interaction entre l'électrolyte et le film d'oxyde entraîne l'apparition de microfissures dans la couche.

✓ **Étape III :**

Tandis que l'oxyde continue de se développer sous l'effet du courant, un processus transitoire s'amorce, marqué par la formation de multiples microporosités dans la couche d'alumine. Certaines de ces irrégularités évoluent pour former la structure poreuse finale, caractérisée par des pores dont l'extrémité, proche de la couche barrière, s'élargit progressivement. Ce phénomène résulte de l'action dissolvante croissante de l'électrolyte à l'interface oxyde/électrolyte.

✓ **Étape IV :**

Cette dernière étape correspond à une stabilisation de la tension (ou de la densité de courant), traduisant un état d'équilibre dans le processus d'anodisation. Elle marque la phase de croissance régulière de la structure poreuse. La couche d'oxyde formée par anodisation présente une structure duplex, composée de deux zones distinctes :

- une couche interne fine, compacte et diélectrique, désignée sous le nom de couche barrière ;
- une couche externe plus épaisse, caractérisée par une structure poreuse en nid d'abeille (figure I.16).

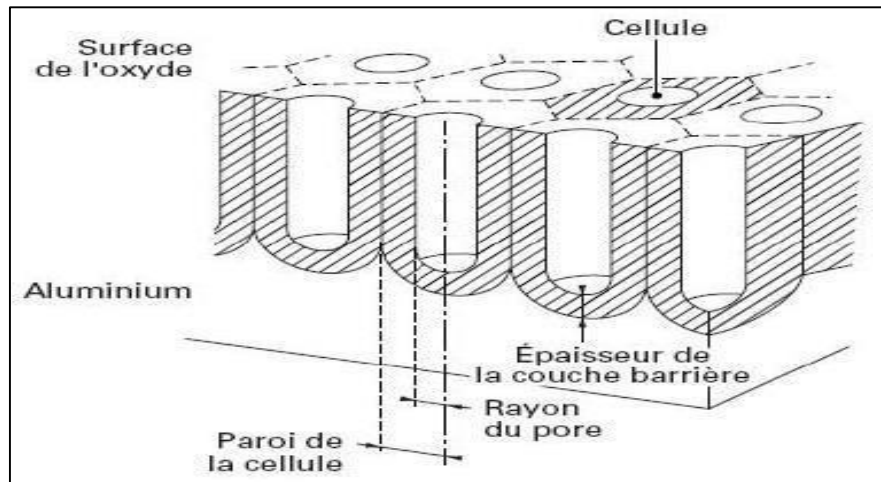


Figure I. 16 : Représentation schématique d'une couche d'anodisation de type poreux formée sur de l'aluminium pur [33].

VII. Paramètres influents sur le nettoyage électrochimique

Lors de l'anodisation de l'aluminium, les éléments ajoutés pour former un alliage peuvent réagir différemment avec l'acide sulfurique et le courant électrique. Ces réactions influencent fortement les propriétés de la couche d'oxyde formée. La présence d'hétérogénéités microstructurales et chimiques dans l'alliage peut provoquer des défauts dans la couche d'oxyde [31].

VII.1 Nature de l'électrolyte

Le type d'électrolyte utilisé durant le procédé d'anodisation joue un rôle déterminant dans la composition chimique finale de la couche d'oxyde formée. En effet, cette dernière n'est pas constituée uniquement d'oxyde d'aluminium pur. Plusieurs études ont montré que des espèces chimiques provenant de l'électrolyte peuvent contaminer la couche d'oxyde.

Cette contamination se produit principalement au niveau des parois des pores de la couche anodique, où les ions issus de l'électrolyte réagissent avec les ions Al^{3+} libérés lors de la dissolution partielle de l'oxyde. Par exemple :

Une anodisation réalisée dans un bain à base d'acide sulfurique entraîne la formation d'une couche d'oxyde contenant entre 12 et 14 % en masse de SO_4^{2-} .

Tandis qu'un bain contenant de l'acide phosphorique conduit à une couche d'oxyde renfermant environ 6 à 8 % en masse de PO_4^{3-} [32].

VII.2 Température du bain

La température du bain électrolytique a une influence cruciale sur la structure et la qualité de la couche d'oxyde formée. En effet, la vitesse de dissolution chimique de l'oxyde augmente de manière exponentielle avec la température. Ainsi, une élévation de la température intensifie l'attaque de la surface de l'oxyde, ce qui peut entraîner un phénomène appelé pulvérulence (figure I.17) : il s'agit de l'apparition d'une fine poudre blanche à la couche, traduisant une fragilisation marquée de l'oxyde anodique [33].

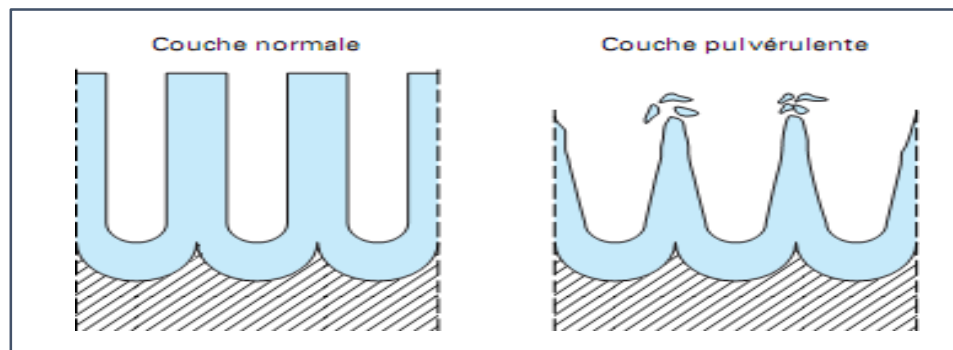


Figure I. 17 : Phénomène de pulvérulence [30]

VII.3 Densité de courant

La densité de courant joue un rôle clé dans la vitesse de formation de la couche d'oxyde. La qualité de cette couche est optimale dans un certain intervalle de densité de courant, qui dépend de la nature de l'électrolyte utilisé. Si la densité de courant est trop faible, un temps d'anodisation prolongé sera nécessaire, ce qui peut entraîner une attaque excessive de la couche d'oxyde par l'électrolyte. Cependant, il est important de noter que la densité de courant ne peut pas être augmentée de manière illimitée. En effet, l'effet Joule généré par le passage du courant dans les pores provoque une élévation locale de la température, ce qui entraîne une dissolution accélérée de l'oxyde d'aluminium [34, 35].

VII.4 Durée du traitement

La formation des pores et le développement de la couche poreuse sont étroitement liés à la durée d'anodisation. Plus le temps d'anodisation est long, plus l'épaisseur de la couche poreuse sera importante. Toutefois, cette croissance a ses limites : lorsque la durée d'anodisation devient

excessive, la dissolution chimique de l'oxyde augmente et la croissance de la couche poreuse se stabilise [32]. Le processus d'obtention de films d'oxyde sur la surface de pièces en aluminium ou de ses alliages par oxydation anodique s'appelle l'anodisation. L'anodisation à des fins de protection et de décoration est le procédé d'oxydation superficielle le plus courant [16].

Les films d'oxyde formés par anodisation sont poreux, ont une épaisseur de 20 à 50 microns, sont résistants à la chaleur, et stables à l'action de la vapeur d'eau et d'autres agents corrosifs. Le principal inconvénient de ces films est leur élasticité limitée et leur forte hygroscopicité [36]. Les qualités du film d'oxyde d'aluminium sont améliorées en introduisant les pièces anodisées dans de l'eau à 90°C. Ce processus est appelé scellage des pores. Le scellage des pores est déterminé par l'hydratation de l'oxyde d'aluminium, avec la formation de cristaux du type $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, ayant une faible masse volumique et un grand volume, ce qui permet de sceller les pores de cette couche. Les films d'oxyde peuvent être imprégnés de différentes substances, telles que la paraffine, des peintures isolantes et certains polymères. L'imprégnation réduit l'hygroscopicité du film et augmente la résistance à la corrosion [37]. L'oxyde d'aluminium est très poreux, a une grande capacité d'absorption des colorants organiques et inorganiques ainsi que des peintures anticorrosion, ce qui permet d'obtenir des effets décoratifs à la surface des pièces [38].

VIII. Application du nettoyage électrochimique

➤ Industrie automobile

Les pièces automobiles en aluminium, telles que les jantes et les composants de moteur, tirent profit du nettoyage électrochimique pour obtenir une esthétique améliorée, une réduction de la friction, et une durabilité renforcée [39].

➤ Construction de machines et automatisation

Les pièces usinées par fraisage ou tournage CNC, utilisées dans les systèmes automatisés, bénéficient du nettoyage électrochimique qui diminue l'usure des surfaces métalliques et prolonge la durée de vie des machines.

➤ Dispositifs médicaux

Les instruments chirurgicaux et implants médicaux en aluminium profitent d'une finition ultra-lisse et propre, essentielle pour garantir la biocompatibilité et prévenir la prolifération bactérienne.

➤ **Électronique**

Les boîtiers et composants électroniques en aluminium bénéficient de l'électrochimie qui améliore la dissipation thermique et confère une apparence visuellement impeccable. Le nettoyage électrochimique de l'aluminium est crucial pour améliorer la qualité des surfaces métalliques, accroître leur durabilité et minimiser la corrosion, ce qui le rend particulièrement utile dans de nombreux secteurs industriels.

Les Références

- [1] Davis, J. R., "Aluminum and Aluminum Alloys". ASM International, 2001.
- [2] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*. 2004. doi: 10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9.
- [3] O. Quemener, A. Neveu, and E. Videcoq, "A specific reduction method for the branch modal formulation: Application to a highly non-linear configuration," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 890–907, 2007.
- [4] C. Vargel, "Corrosion de l'aluminium. Dunod, Paris," 1999.
- [5] M. Bernard, *Cours de chimie minérale*. Dunod, 1990.
- [6] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimiques 25 C," *Gauthiers-Villars, Paris*, 1963.
- [7] R. Develay, *Aluminium et alliages d'aluminium corroyés: propriétés métalliques*. Ed. Techniques Ingénieur, 1992.
- [8] N. Zazi, "Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages aluminium-magnésium.," 2011, *Université Mouloud Mammeri*.
- [9] MakeItFrom.com, "ALUMINUM ALLOYS," Aluminum Alloys.
- [10] P. Lanthony, "Pulfrich phenomenon," *J. Fr. Ophthalmol.*, vol. 7, no. 8–9, pp. 575–587, 1984.
- [11] N. Murer, "Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium: définition d'une méthodologie d'étude des phénomènes de corrosion bimétallique.," 2008, *Université de Bourgogne*.
- [12] H. JE, *Aluminum-properties and physical metallurgy*. 1984.
- [13] M. Murayama, K. Hono, W. F. Miao, and D. E. Laughlin, "The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si alloy with excess Si," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, pp. 239–246, 2001.
- [14] I. R. Harris and P. C. Varley, "Factors influencing brittleness in aluminium-magnesium-silicon alloys," *J. Inst. Met.*, vol. 82, 1954.
- [15] D. E. Margan, G. J. Faichney, N. M. Graham, and J. B. Donnelly, "Digestion of a

- ground and pelleted diet in the stomach and intestines of young sheep from two breeds,” *Aust. J. Agric. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 617–627, 1982.
- [16] M. Ardelean, S. Lascău, E. Ardelean, and A. Josan, “Surface treatments for aluminium alloys,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2018, p. 12042.
- [17] C. Crush, “Polissage électrochimique,” *CNC Crush*.
- [18] E. Lacasa, P. Canizares, C. Saez, F. J. Fernández, and M. A. Rodrigo, “Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 172, no. 1, pp. 137–143, 2011.
- [19] I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y.-M. Wang, H.-H. H. Kuo, and S. Kia, “Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 8, pp. 2634–2641, 2006.
- [20] M. M. J. Hérenguel and R. Segond, “Obtention d’une pellicule homogène par oxydation anodique de l’aluminium et de ses alliages,” *Rev. Metall.*, vol. 42, no. 8, pp. 258–265, 1945.
- [21] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern electroplating*. John Wiley & Sons, 2011.
- [22] G. E. Totten and D. S. MacKenzie, *Handbook of aluminum: vol. 1: physical metallurgy and processes*, vol. 1. CRC press, 2003.
- [23] S. Wernick and R. Pinner, “The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys,” (*No Title*), 1987.
- [24] A. Yin, R. S. Guico, and J. Xu, “Fabrication of anodic aluminium oxide templates on curved surfaces,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 3, p. 35304, 2007.
- [25] D. Y. Dollman, “Composition and method for acid cleaning of aluminum surfaces,” Jan. 25, 1983, *Google Patents*.
- [26] D. Boukhlef, “Développement de modèles éléments finis pour le traitement de phénomènes non linéaires dans les milieux corrosifs,” 2019, *Universite Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou*.
- [27] A. Pernot-Gehin, “Etude des procédés de colmatage d’alliages d’aluminium anodisé,” 2007, *Université Henri Poincaré-Nancy I*.

- [28] M. Haddaoui, “Etude de l’oxydation anodique dure d’un alliage d’aluminium AG3 en milieu sulfurique et sulfurique-acétique”, 2000, *Thèse de Magister, EMP*.
- [29] D. Ait Braham, “Caractérisation de la couche d’anodisation du support du thermostat d’un réfrigérateur de l’ENIEM,” 2013, *Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou*.
- [30] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12. EPFL Press, 2003.
- [31] M. Abid, “Etude multi-échelle de la durabilité d’alliages d’aluminium anodisés,” 2021, *Université Paris-Nord-Paris XIII; École nationale d’ingénieurs de Sfax (Tunisie)*.
- [32] G. Boisier, “Nouvelles voies d’inhibition de la corrosion de l’alliage d’aluminium 2024 plus respectueuses de l’environnement: applications aux couches d’anodisations colmatées,” 2008, *Toulouse, INPT*.
- [33] A. E. Rakhshani and J. Varghese, “The effect of temperature on electrodeposition of cuprous oxide,” *Phys. status solidi*, vol. 105, no. 1, pp. 183–188, 1988.
- [34] C.-T. Chen and G. Hutchins, “Anodization of aluminum electrolyte capacitor foil,” Nov. 06, 1984, *Google Patents*.
- [35] O. Sanz, F. J. Echave, J. A. Odriozola, and M. Montes, “Aluminum anodization in oxalic acid: controlling the texture of Al₂O₃/Al monoliths for catalytic applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 4, pp. 2117–2125, 2011.
- [36] E. M. Arysanova, A. V. Alfimov, and S. A. Chivilikhin, “Modelling the growth process of porous aluminum oxide film during anodization,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2015, p. 12008.
- [37] N. M. Chelliah, A. Saxena, K. Sharma, H. Singh, and M. K. Surappa, “Surface characterization of nanoporous aluminium oxide films synthesized by single-step DC and AC anodization,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 7, pp. 139–145, 2017.
- [38] V. Dumitrascu, L. Benea, and E. Danaila, “Corrosion behavior of aluminum oxide film growth by controlled anodic oxidation,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2017, p. 12016.
- [39] J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, and P. Combrade, *Métallurgie: du minerai au matériau*. Masson Paris, 1998.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

I. Introduction au chapitre

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les films formés au cours de l'anodisation de l'aluminium et sa coloration. Les techniques électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), permettent d'étudier les mécanismes réactionnels, la cinétique du processus et la stabilité de la couche formée. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR/ATIR) est utilisée pour identifier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans l'oxyde. Enfin, l'utilisation de la microscopie optique et électronique permet de visualiser la morphologie de la surface anodisée et d'évaluer l'uniformité et l'épaisseur des couches formées

I.1 Produits utilisés

Au cours de cette étude, nous avons utilisés l'acide chlorhydrique pour analyser les surfaces préparées :

- ✓ Acide chlorhydrique (HCl) (Organics), de pureté 36% et densité 1,18.

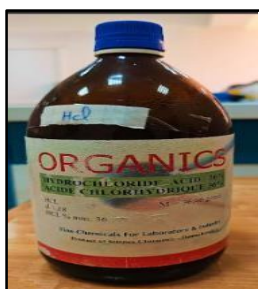


Figure II. 1 : Photos des flacons des produits chimiques utilisés dans cette étude

I.2 Préparation de surface :

Avant les mesures électrochimiques, les électrodes d'aluminium ont été polis manuellement (ou avec une polisseuse) à l'aide de papiers abrasifs de grains successifs : 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2500, 3000 et 5000.



Figure II. 2 : Papiers abrasifs utilisés pour le polissage des électrodes d'aluminium

I.3 Appareillage électrochimique et électrodes

I.3.1 Montage et cellule électrochimique

Le montage utilisé est constitué d'un potentiostat/galvanostat Biologic (SP-300), assisté par un ordinateur permettant l'enregistrement et le traitement des résultats à l'aide du logiciel EC-Lab, ainsi que d'une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure II.3).

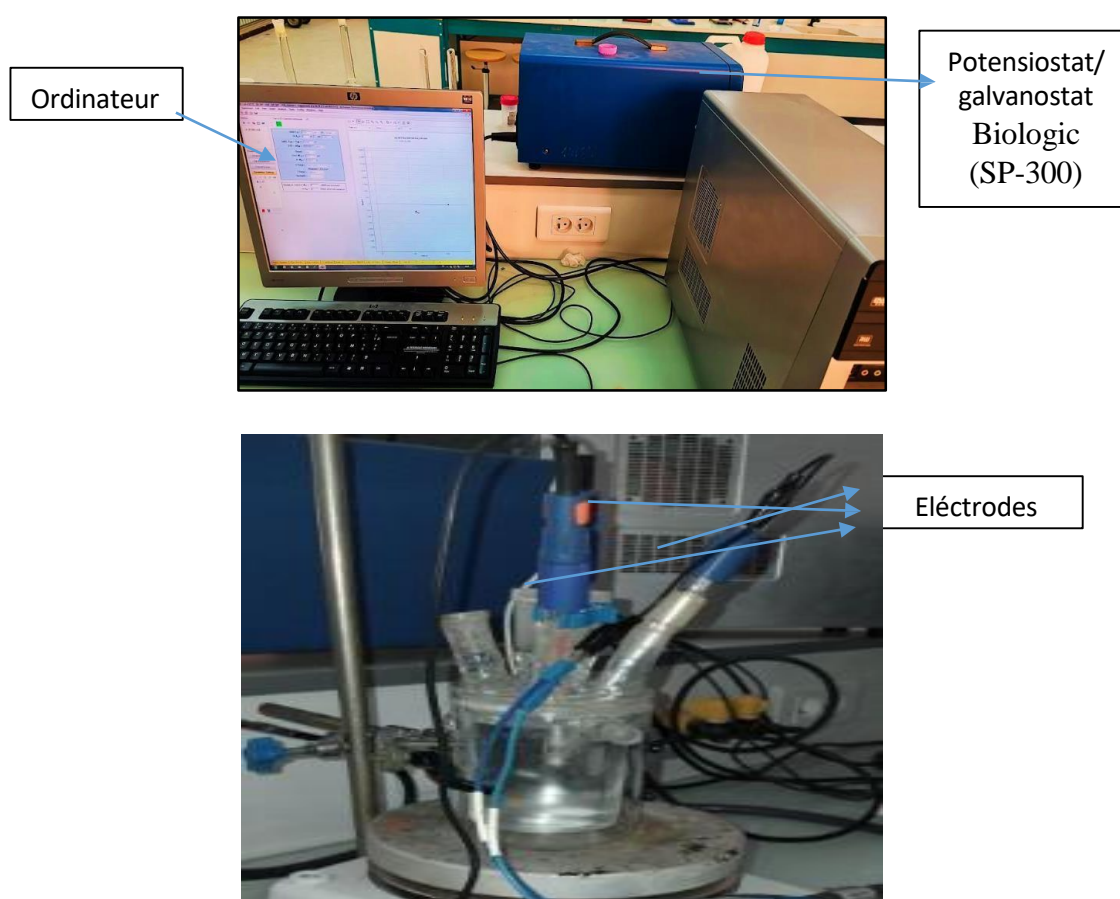


Figure II. 3 :Photos du montage électrochimique (potentiostat/galvanostat + cellule)

La cellule électrochimique est constituée d'une électrode de travail en aluminium (Al), une contre électrode en platine et une électrode de référence Ag/AgCl immergées dans un électrolyte.

I.3.2 Électrode de référence

L'électrode de référence utilisée dans nos mesures électrochimiques est une électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl), immergée dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). Cette électrode est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent (AgCl), en équilibre avec une solution aqueuse de KCl saturé. Elle est représentée par la notation : Ag | AgCl | KCl (saturé). Sous des conditions standards (25 °C, solution saturée), le potentiel standard de cette électrode est d'environ +0,197 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

I.3.3 Electrode de travail

Au cours de cette étude, nous avons utilisé l'aluminium comme électrode de travail, sous forme de disque d'une surface de 0.785 cm² (Figure II.4).



Figure II. 4 : Photo de l'électrode de travail (disque d'aluminium)

L'analyse par spectrométrie XRF réalisée sur la surface de la plaque d'aluminium au niveau de l'entreprise (Lafarge, M'sila) a révélé une composition majoritairement constituée d'aluminium sous forme oxydée (Al₂O₃ : 69,7%) et métallique, avec des traces d'éléments tels que le magnésium (MgO : 0,568%), le fer (Fe₂O₃ : 0,285%) et le silicium (SiO₂ : 0,265%) (Tableau II.1). La présence significative d'Al₂O₃ suggère une oxydation de surface

naturelle ou préexistante, tandis que les faibles teneurs en impuretés (Fe, Si, Mg) sont caractéristiques d'un aluminium de haute pureté de type série 1xxx (ex : 1050 ou 1100). Cette composition est favorable aux procédés d'anodisation, où la pureté du métal influence la qualité et l'uniformité de la couche anodique. Les traces de phosphore et de soufre (SO_3 : 402 ppm) pourraient affecter légèrement la coloration, mais restent dans des limites acceptables pour des applications industrielles. Une vérification supplémentaire sur métal poli permettrait de s'affranchir de l'impact de la couche d'oxyde initiale et d'affiner l'analyse pour optimiser les paramètres d'anodisation et de teinture.

Tableau II. 1 : Composition chimique de la plaque d'aluminium (1050)

Composé (Oxyde)	masse	Élément (Métal)	% masse	Calcul
Al₂O₃	69,7 %	Al	36,87 %	$(53,96/101,96) \times 69,7\%$
SiO₂	0,265	Si	0,124 %	$(28,09/60,09) \times 0,265\%$
Fe₂O₃	0,285	Fe	0,199 %	$(111,70/159,70) \times 0,285\%$
MgO	0,568 %	Mg	0,343 %	$(24,30/40,30) \times 0,568\%$
CaO	893 ppm	P	0,064 %	$(40,08/56,08) \times 0,0893\%$
Cl	500 ppm	Cl	0,050 %	
SO₃	402 ppm	S	0,016 %	$(32,06/80,06) \times 0,0402\%$
CuO	147 ppm	Cu	0,012 %	$(63,55/79,55) \times 0,0147\%$

L'analyse par fluorescence X (XRF) effectuée sur la plaque d'aluminium montre une composition chimique caractéristique d'un alliage de type 1050 (EN AW-1050/Al 99,5), conforme aux spécifications des normes européennes (EN 573-3) et internationales (SAE J454) pour les aluminiums de pureté commerciale [1]. La détection d'une proportion importante d'Al₂O₃ (69,7%) indique une oxydation superficielle marquée, typique des pièces aluminium exposées à l'atmosphère. Les éléments d'alliage et impuretés détectés présentent des teneurs conformes aux spécifications du 1050 ; Fer (Fe) : 0,199% ($\leq 0,4\%$ autorisé) ; Silicium (Si) : 0,124% ($\leq 0,25\%$ autorisé) ; Cuivre (Cu) : 0,012% ($\leq 0,05\%$ autorisé) ; Magnésium (Mg) : 0,343% (légèrement supérieur à la limite standard de 0,05%) La présence de traces de calcium (Ca, 0,064%) et de chlore (Cl, 0,05%) suggère une possible contamination de surface, sans impact significatif sur les propriétés du matériau. La somme totale des impuretés (<1%) confirme la haute pureté de l'alliage, particulièrement adapté aux procédés d'anodisation.

I.3.4 Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire, également appelée contre-électrode, joue un rôle essentiel dans la fermeture du circuit électrique en permettant le passage et la mesure du courant lors des expériences électrochimiques. Elle peut être constituée de platine, de carbone, ou parfois du même matériau que celui à étudier ou déposer. Dans notre cas, une contre-électrode en platine a été utilisée en raison de sa stabilité chimique et de sa bonne conductivité.

I.4 Techniques électrochimiques

I.4.1 Mesure de potentiel à l'abandon

La mesure du potentiel à l'abandon, également appelée potentiel libre de corrosion ou potentiel de circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential), est une technique électrochimique simple mais essentielle pour caractériser le comportement d'un métal au repos dans un milieu électrolytique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel électrochimique spontané d'une électrode en aluminium immergée dans une solution électrolytique (H_2SO_4 , HCl, NaCl...), en l'absence de toute polarisation externe (à un courant nul). Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. Plusieurs facteurs expérimentaux, comme la nature du réactif, sa concentration, la température et l'état de surface du métal, influencent ce potentiel. Habituellement, suite à une période déterminée d'immersion du métal dans la solution électrolytique, le potentiel libre tend à se stabiliser à une valeur fixe, qui traduit l'état d'équilibre électrochimique du système et caractérise la surface du métal [2].

L'intérêt principal de la mesure du potentiel à l'abandon réside dans sa capacité à fournir une évaluation qualitative de la tendance à la corrosion d'un matériau dans un milieu donné. Cette technique simple permet d'estimer rapidement si un métal est susceptible de s'oxyder spontanément ou de rester stable dans les conditions expérimentales. Elle constitue également une étape préliminaire importante avant la réalisation d'autres analyses électrochimiques, telles que les courbes de polarisation ou la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fournissant une première indication sur l'état électrochimique de la surface. Par ailleurs, la valeur du potentiel stabilisé permet d'obtenir des informations sur l'état de la surface métallique, notamment si elle se trouve dans un état passif (formation d'un film protecteur) ou actif (susceptible de corrosion).

I.4.2 Courbe de polarisation

Dans le cas où les échanges électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte sont limités

par le transfert de charge, l'équation de Butler-Volmer permet de relier le potentiel interfacial aux densités de courant associées à la réaction rédox [40].

$$i = i_a + i_c \quad (1)$$

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta} \right) \quad (2)$$

i : densité de courant (A/m²),

i_0 : densité de courant d'échange (A/m²), caractérisant la vitesse de réaction à l'équilibre,

η : surtension (V), (différence entre le potentiel appliqué et le potentiel à l'équilibre),

α : coefficients de transfert anodique et cathodique,

n : nombre d'électrons échangés,

F : constante de Faraday (96 485 C/mol),

R : constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol·K),

T : température absolue (K).

L'analyse et l'exploitation des courbes de polarisation permettent d'identifier expérimentalement des paramètres électrochimiques importants tels que la densité de courant d'échange (i_0), le nombre d'électrons transférés (n) ainsi que le coefficient de transfert de charge (α). Ces paramètres sont caractéristiques des réactions électrochimiques dominées par l'étape de transfert de charge, laquelle constitue un processus activé.

Le relevé des courbes de polarisation potentiodynamique, exprimées sous la forme $i=f(E)$ (Figure II.5), consiste à enregistrer la réponse en courant de l'échantillon soumis à une variation lente et contrôlée du potentiel, afin de l'éloigner progressivement de son état d'équilibre.

Cette équation met en évidence que, lorsque la surtension est faible, les contributions anodique (oxydation) et cathodique (réduction) sont toutes deux significatives. En revanche, à forte surtension (positive ou négative), l'une des deux réactions domine, ce qui permet de simplifier l'équation dans les régimes dits anodique ou cathodique purs. L'équation de Butler-Volmer est donc essentielle pour interpréter les résultats expérimentaux des techniques de polarisation et pour modéliser les mécanismes de corrosion, de dépôt ou de dissolution électrochimique.

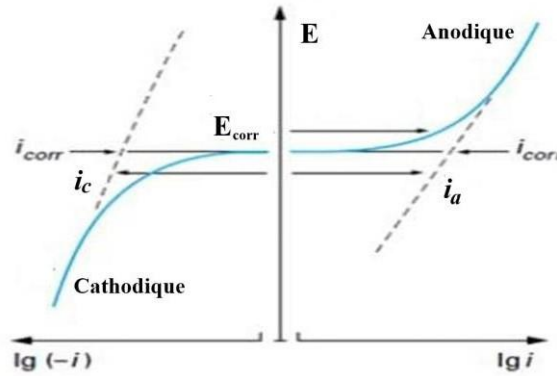


Figure II. 5 : Schéma d'une courbe de polarisation

I.4.3 Approximation exponentielle (lois de Tafel)

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation fondée sur l'équation $I=f(\eta)$ issue de la loi de Butler-Volmer. Cette approche exploite les segments de la courbe de polarisation éloignés de l'état d'équilibre, c'est-à-dire les zones où le système est fortement polarisé : lorsque la surtension η dépasse +100 mV (régime anodique) ou est inférieure à -100 mV (régime cathodique).

Deux cas limites peuvent être distingués [2],[3]:

- ✓ **Cas 1** : À fortes surtensions cathodiques, le courant anodique devient négligeable par rapport au courant cathodique, soit $i_a \ll i_c$. L'expression du courant devient alors :

$$i = i_C = -i_0 e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \quad (3)$$

- ✓ **Cas 2** : À fortes surtensions anodiques, le courant cathodique peut être négligé devant le courant anodique, soit $i_c \ll i_a$, et le courant s'écrit :

$$i = i_a = i_0 e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \quad (4)$$

La courbe de polarisation représentée en coordonnées $E=f(\log i)$ (voir Figure II.6) est appelée courbe de Tafel. Elle est utilisée pour l'analyse des mécanismes de corrosion électrochimique. En traçant cette courbe à partir des données expérimentales, on peut identifier les domaines de Tafel où les lois de cinétique électrochimique s'appliquent, c'est-à-dire les zones où la relation entre le potentiel et le logarithme de la densité de courant est linéaire. L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées donne deux grandeurs essentielles :

- ✓ Le potentiel de corrosion E_{corr} , qui correspond au potentiel auquel les vitesses des réactions anodique (oxydation du métal) et cathodique (réduction, souvent de l'oxygène ou de l'ion hydrogène) sont égales.
- ✓ La densité de courant de corrosion i_{corr} , qui est directement liée à la vitesse de corrosion du matériau.

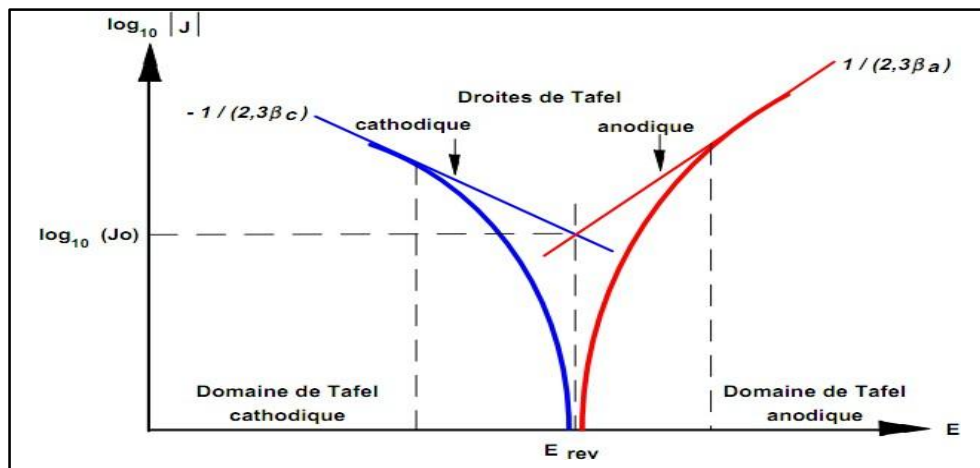


Figure II. 6 : Représentation graphique de droite de Tafel

Cette méthode permet aussi de dissocier les contributions anodique et cathodique selon l'équation de Butler-Volmer, qui décrit la densité de courant électrochimique comme la somme de deux termes exponentiels représentant les processus anodiques et cathodiques. En zone de Tafel, cette équation peut être simplifiée en une forme logarithmique, facilitant ainsi l'interprétation des données et l'extraction des paramètres cinétiques tels que les coefficients de Tafel βa et βc . Par ailleurs, cette approche est précieuse pour :

- ✓ Évaluer la performance d'un inhibiteur de corrosion, en observant les variations de i_{corr} et E_{corr} en sa présence.
- ✓ Comparer la résistance à la corrosion de différents matériaux ou revêtements.
- ✓ Caractériser les mécanismes de corrosion, en identifiant si le contrôle est de type anodique, cathodique ou mixte.
- ✓ Ainsi, l'analyse de la courbe de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques constitue un outil fondamental en électrochimie pour comprendre et quantifier les phénomènes de corrosion.

I.4.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permet d'analyser la réponse d'une électrode soumise à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, en fonction de la fréquence. Cette technique offre une étude détaillée du rôle de l'inhibiteur dans les divers phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte, tels que le transfert de charge, la diffusion ou encore l'adsorption. Des paramètres comme la résistance de transfert ou la

résistance de polarisation peuvent ainsi être extraits, permettant d'évaluer la vitesse de corrosion, même en présence d'un film protecteur sur le métal [4], [5]. La plupart des modèles décrivant cette interface supposent que le courant total (i) traversant le système peut être décomposé en deux composantes distinctes : le courant faradique ($i_{\text{Faradique}}$), lié aux réactions électrochimiques, et le courant capacitif (i_{Capactif}), associé à la charge de la double couche électrique, soit :

✓ Transfert de charge

Dans le cas de perturbations de faible amplitude, l'interface électrode/électrolyte peut être représentée par un arc de cercle dans le diagramme de Nyquist. Ce comportement est modélisé à l'aide d'un circuit électrique équivalent connu sous le nom de circuit de Randles (Figure II.7a) [5], [2]. La résistance « R_{\square} » de ce circuit représente la résistance ohmique de l'électrolyte, qui dépend de sa conductivité. Dans le milieu étudié, la concentration élevée en ions sulfate garantit une bonne conductivité ionique, ce qui se traduit par une valeur relativement faible de « R_{\square} ». Sur le diagramme de Nyquist, aux fortes fréquences, l'impédance totale est dominée uniquement par la résistance de l'électrolyte. L'accumulation de charges à l'interface entre l'électrode et la solution génère un courant capacitif, modélisé par une capacité notée « C_{dl} » (capacité de la double couche). En parallèle, le courant faradique, issu des réactions électrochimiques, traverse la résistance de transfert de charge « R_{tc} ». En l'absence d'autres phénomènes électrochimiques (comme l'adsorption ou la formation de films), « R_{tc} » correspond directement à la résistance au transfert d'électrons à l'interface.

✓ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport des espèces réactives devient limitant à travers une couche supposée d'épaisseur infinie, la réponse d'impédance change aux hautes fréquences, on observe une boucle capacitive attribuée au transfert de charge. Aux basses fréquences, l'impédance prend la forme d'une droite inclinée à 45° dans le plan de Nyquist (Figure II.7b), caractéristique d'un comportement diffusif (diffusion de type Warburg). Ce comportement est modélisé par un circuit équivalent composé de :

- La capacité du double couche « C_{dl} »,
- En parallèle avec une impédance de diffusion « W » de type Warburg,
- Le tout en série avec la résistance de transfert de charge « R_{tc} ».

Ce modèle permet de mieux interpréter les phénomènes couplés de transfert d'électrons et de diffusion au sein de systèmes où la mobilité des espèces est restreinte, comme dans des électrolytes immobiles ou à travers des couches protectrices épaisses.

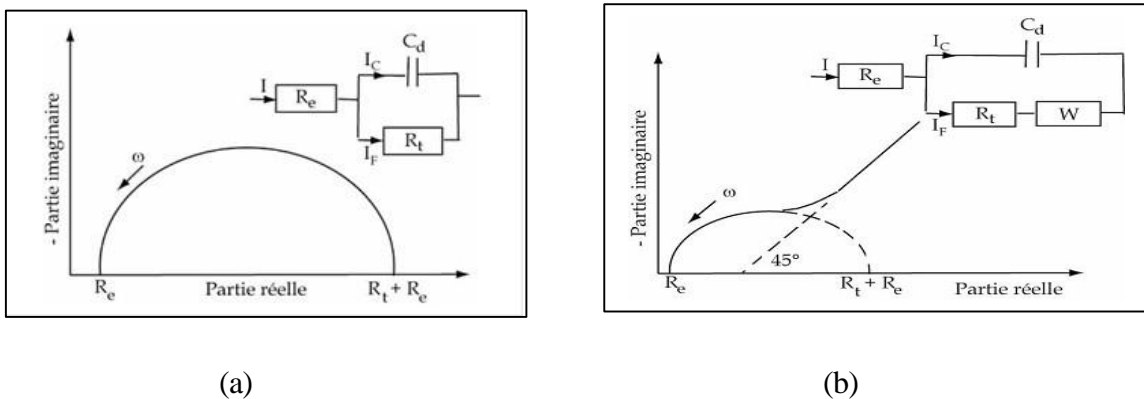


Figure II. 7 : Représentation, dans le plan de Naquit, de l'impédance électrochimique, dans le cas (a) d'un processus de transfert de charge et (b) d'un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche infinie. Les circuits électriques équivalents pour chaque

I.5 Caractérisation morphologique

I.5.1 le microscope optique

Dans le contexte de notre recherche sur l'amélioration du nettoyage électrochimique des feuilles d'aluminium, nous avons fait appel à un microscope optique composé pour examiner et étudier la surface des échantillons avant et après optimisation des conditions de nettoyage électrochimique. L'instrument d'analyse qu'est le microscope optique (Microscope modèle NMM-820TRF, distribué par WOSS LABORATORY) permet une inspection minutieuse des structures microscopiques grâce à un ensemble de lentilles. Celui que nous utilisons dans notre laboratoire est doté de :

- d'objectifs interchangeables
- d'un oculaire ayant un coefficient de grossissement de $\times 10$; $\times 20$; $\times 50$ et $\times 100$.
- d'un système d'éclairage intégré pour une observation par transmission, et d'une caméra numérique pour la prise d'images au microscope.

Ce mécanisme nous a permis d'examiner la surface des feuilles d'aluminium, en soulignant : la qualité du traitement électrochimique appliqué.



Figure II. 8 : Photo du microscope optique

I.5.2 Caractérisation spectroscopique

La technique d'échantillonnage de réflexion totale atténuée (Atténuâtes Total Réflectance : ATR) est employée en spectroscopie infrarouge (FTIR) pour examiner directement des échantillons solides, liquides ou pâteux sans nécessiter une préparation compliquée. Elle se base sur le concept de réflexion interne complète d'un faisceau infrarouge via un cristal à indice de réfraction élevé (tel que le diamant ou le germanium). Lorsque l'échantillon entre en contact avec le cristal, le faisceau interagit avec les couches moléculaires superficielles de l'échantillon grâce à un champ évanescent, ce qui rend possible la capture d'un spectre IR [6].

La technique ATR-FTIR est très utile pour l'étude de la composition chimique de la surface de l'aluminium avant et après le nettoyage. Le spectre obtenu permet d'identifier les groupes fonctionnels (tels que -OH , Al-O , etc....) ainsi que la présence éventuelle de résidus organiques à la surface.



Figure II. 9 : l'appareille de FTIR

Le Cary 630 FTIR, fabriqué par Agilent Technologies, est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) compact et performant. Grâce à sa taille réduite et sa facilité d'utilisation, il convient parfaitement aux laboratoires de recherche et d'analyse. Il permet l'identification des composés chimiques, l'analyse des groupes fonctionnels et la vérification de la pureté des échantillons, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, avec une grande précision et sans altérer l'échantillon [7].

Les Références

- [1] MakeItFrom.com, “ALUMINUM ALLOYS,” Aluminum Alloys.
- [2] J. Besson, Précis de thermodynamique & [et] cinétique électrochimiques. Ellipses-Marketing, 1984.
- [3] A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochimie, principes méthodes et applications, edited by Masson,” Paris, New York, Barcelone, Milan, Mex. Sao Paulo, 1983.
- [4] M. Abdllah and A. Abd Almajeed, “Synthèse, Caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff en vue d’application dans la protection contre la corrosion et en biologie,” 2021.
- [5] C. Gabrielli, “Méthodes électrochimiques-Mesures d’impédance,” Les Tech. L’Ingenieur, pp. 1–19, 1994.
- [6] B. C. Smith, Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. CRC press, 2011.
- [7] A. Ahmad and H. Ayub, “Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique for food analysis and authentication,” in Nondestructive quality assessment techniques for fresh fruits and vegetables, Springer, 2022, pp. 103–142.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III.1 Résumer de chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement à la corrosion de l'aluminium 1050 à travers des tests de corrosion et des mesures d'impédance électrochimique (EIS). Une expérience de nettoyage électrochimique a été réalisée sur une plaque d'aluminium de surface bien définie, dans le but de déterminer les conditions optimales pour un nettoyage de surface efficace. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été examinée, notamment : le voltage appliquée, le temps de traitement, la température et la composition de l'électrolyte. Après chaque traitement, les échantillons ont été caractérisés à l'aide de deux méthodes principales : la spectroscopie ATR pour analyser les modifications chimiques de surface, et la microscopie optique pour observer la morphologie et l'uniformité de la couche formée. Ce travail nous a permis d'identifier les conditions expérimentales idéales assurant une surface propre, homogène et résistante à la corrosion

III.2 Etude du comportement de l'aluminium en milieu corrosif HCl

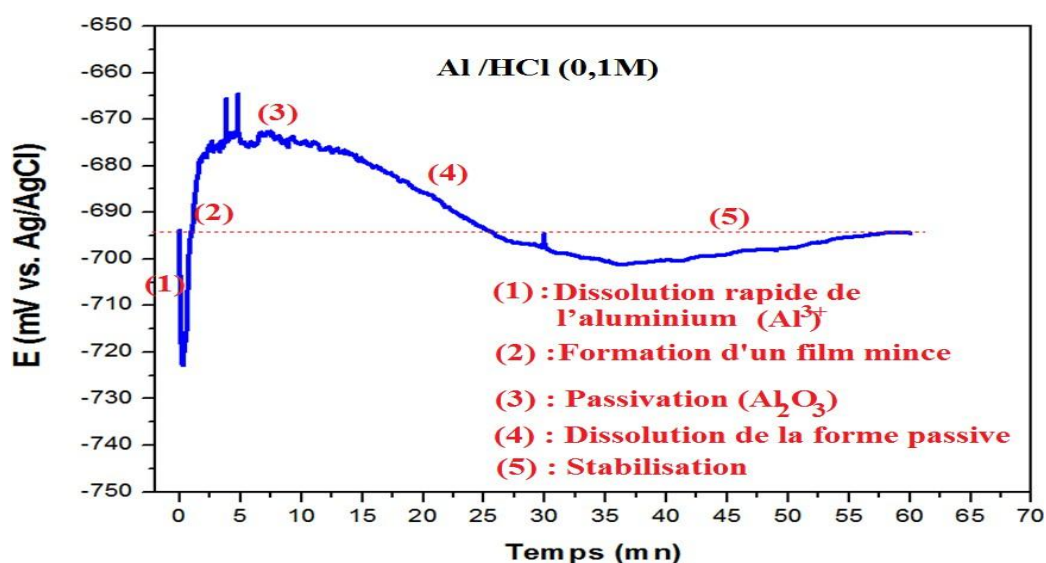
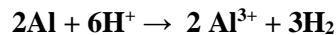


Figure III.1 : Courbe de mesure de potentiel à l'abandon de l'aluminium ($S=0.785\text{cm}^2$) en milieu acide HCl (0,1M).

III.2.1. Evolution du potentiel à l'abandon

La figure III.1 représente la courbe de mesure de potentiel à l'abandon de l'aluminium ($S=0.785\text{cm}^2$) en milieu acide HCl à 0,1 M. Dès l'immersion de l'électrode, on observe une chute rapide du potentiel jusqu'à $-0,72\text{ V}$ vs Ag/AgCl, traduisant une mise en solution immédiate de la surface d'aluminium. Cette phase reflète une activité électrochimique intense,

correspondant à la dissolution anodique du métal et à la production d'hydrogène gazeux selon la réaction :



Par la suite, le potentiel remonte progressivement jusqu'à - 0,67 V/Ag.AgCl, où il forme un épaulement large. Cette évolution suggère la formation transitoire d'un film de corrosion (d'oxydes ou d'hydroxydes d'aluminium), qui freine temporairement la dissolution.

Cependant, ce film n'étant ni stable ni protecteur en milieu acide, une redescente du potentiel est observée, marquant la reprise de la corrosion active. Enfin, le potentiel remonte légèrement et se stabilise autour de -0,695 V/Ag.AgCl, indiquant un équilibre dynamique entre dissolution de l'aluminium et altérations superficielles. Ce comportement électrochimique est typique de l'aluminium en milieu acide chlorhydrique, où la passivation est inhibée par la présence d'ions chlorure agressifs. Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature[1] qui confirment que l'aluminium reste dans un état actif dans les solutions d'HCl diluées, sans formation d'une couche passive stable. Les ions Cl^- jouent un rôle déterminant dans la dépassivation du métal et dans l'entretien de son état actif en milieu acide.

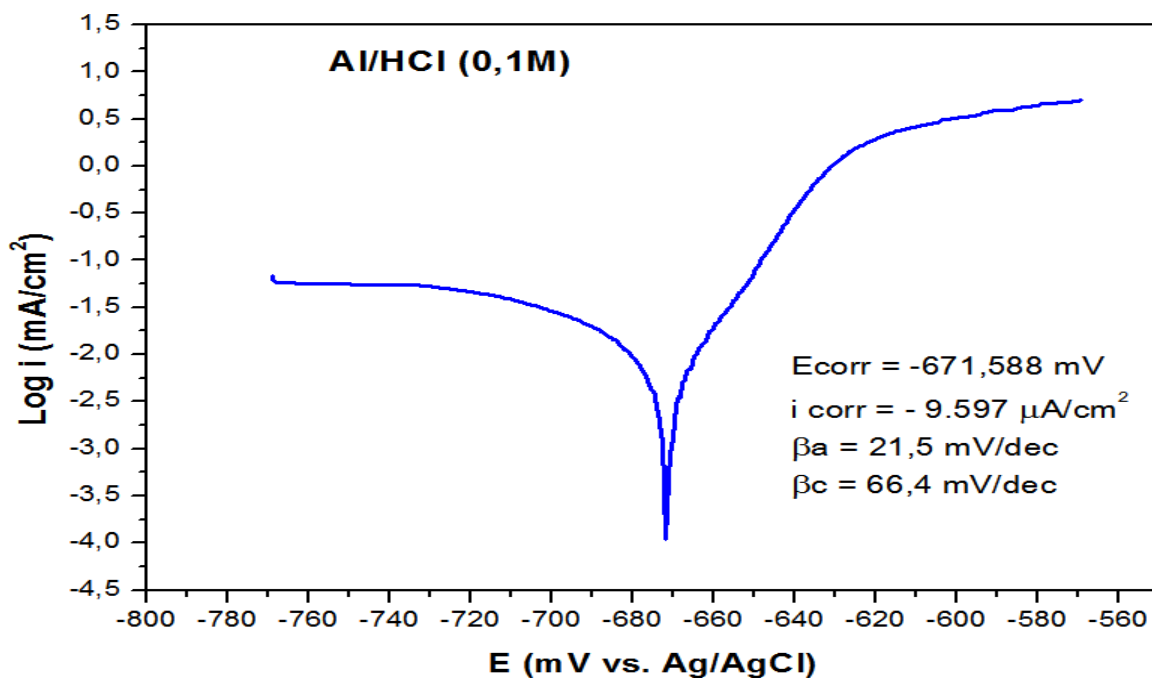


Figure III.2 : Courbe de Tafel de l'aluminium dans une solution de HCl (0,1 M)

La figure III.2 représente la courbe de Tafel de l'aluminium étudié (1500) en milieu HCl (0.1M), on observe deux branches distinctes :

- ✓ Une branche cathodique, représentant la réduction des ions hydrogène présents dans la solution acide avec une pente cathodique $\beta_c = 66.4$ mV/dec.
- ✓ Une branche anodique, illustrant le processus d'oxydation de l'aluminium avec une pente anodique de $\beta_a = 21.5$ mV/dec.
- ✓ Le point d'intersection entre les deux branches définit le point de corrosion. $E_{\text{corr}} = 671,58$ mV/Ag.AgCl et $i_{\text{corr}} = -9,957$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les résultats obtenus révèlent que l'aluminium adopte un comportement électrochimique actif dans une solution de HCl à 0,1 M, ce qui se manifeste par un potentiel de corrosion relativement négatif, traduisant une tendance à l'oxydation spontanée. Ainsi qu'une densité de courant de corrosion $-9,957$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, indiquant une vitesse de corrosion moyenne. Ces observations mettent en évidence la sensibilité de l'aluminium à la corrosion en milieu acide, en particulier en présence d'ions chlorure, et soulignent l'importance d'une protection efficace en l'absence d'une couche passive stable.

III.2.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

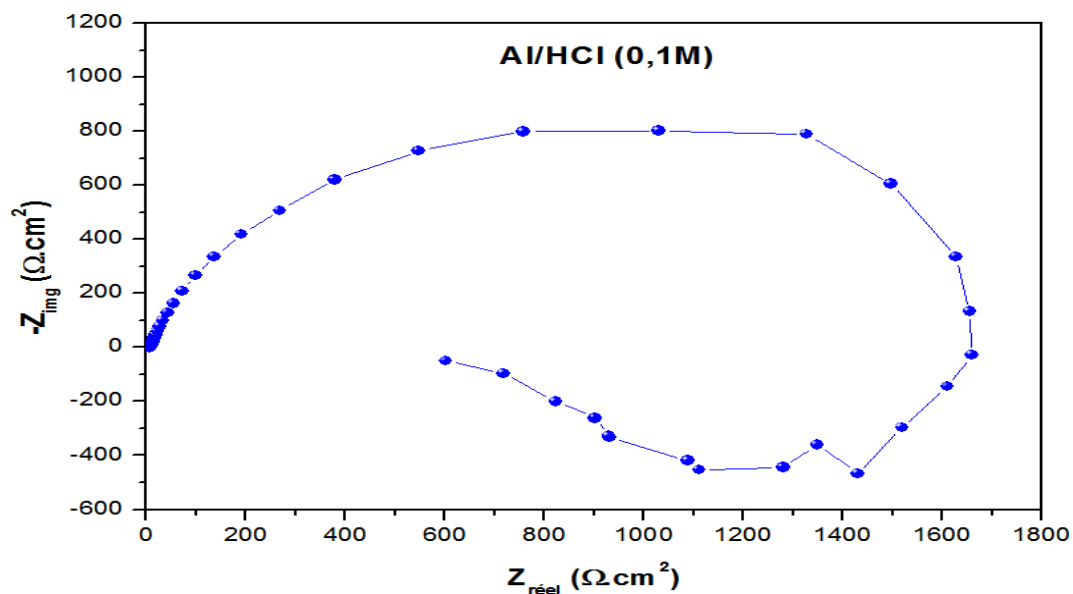


Figure III. 3 :Diagrammes d'impédance électrochimique d'Al 1050 dans la solution d'acide chlorhydrique (0.166M)

La figure III.3 présente un diagramme de Nyquist, illustrant la réponse d'impédance électrochimique de la surface active de l'alliage d'aluminium 1050 dans une solution aérée d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 M.

La courbe de Nyquist révèle aux hautes fréquences un arc de cercle aplati, caractéristique du matériau de l'électrode subissant un transfert de charge, suivie d'une deuxième boucle inductive à basse fréquence. Cette portion semi-circulaire traduit la réponse capacitive du système, généralement liée à la formation d'une double couche électrique à l'interface métal/solution. Le diamètre du premier demi-cercle permet d'estimer la résistance de transfert de charge ($R_{tc} = 585 \Omega \cdot \text{cm}^2$). La déformation de l'arc de cercle par rapport à un cercle parfait suggère un écart du modèle classique RC, dû notamment à la rugosité de la surface métallique, la présence d'hétérogénéités structurales, ou la formation de produits de corrosion peu adhérents ou poreux.

La présence d'une boucle inductive aux basses fréquences, caractérisée par un diamètre de $1060 \Omega \cdot \text{cm}^2$, révèle des phénomènes dynamiques associés à l'interface électrode/solution. Cette réponse inductive peut être attribuée à des processus tels que l'adsorption et la désorption des ions (H^+ , Cl^-) ou à la relaxation des couches d'oxyde/hydroxyde (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) partiellement protectrices, le processus dissolution/repassivation local de l'aluminium. Dans le contexte de la corrosion, cette boucle suggère une évolution temporelle de la surface métallique de l'aluminium, influencée par des réactions électrochimiques transitoires ou des modifications de la couche de double électrique. La combinaison de cette inductance avec la résistance de transfert de charge ($R_{tc} = 585 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et la réponse capacitive déformée indique un comportement non idéal, probablement dû à la rugosité de surface, à des hétérogénéités structurales, ou à la formation de produits de corrosion poreux. Cette analyse souligne l'importance de considérer à la fois les propriétés interfaciales et les mécanismes réactionnels pour une compréhension complète du système.

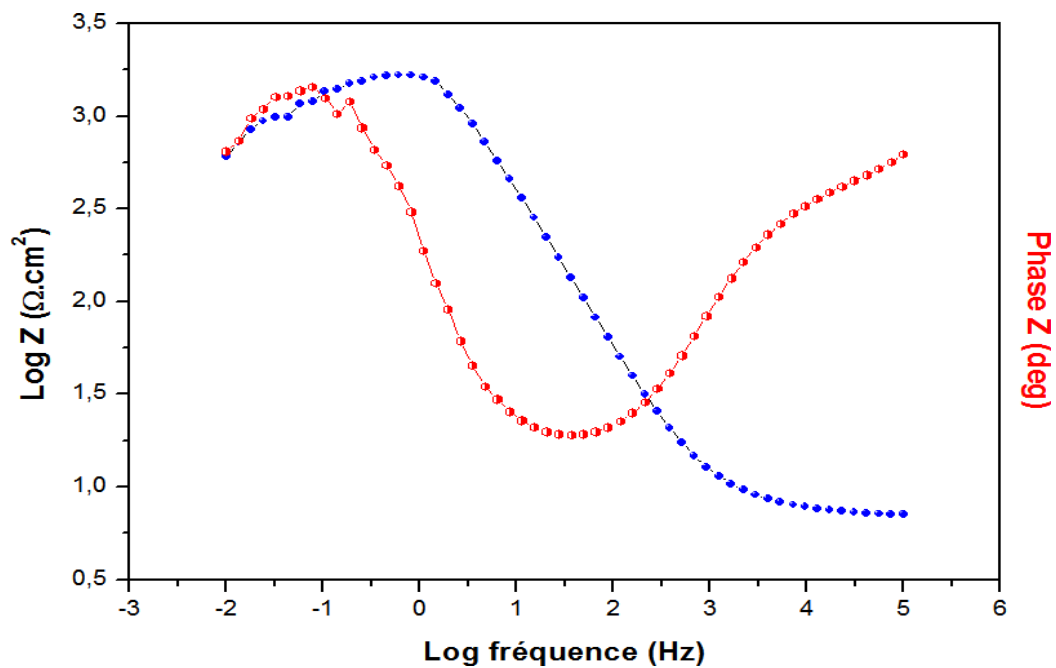


Figure III.4 : Diagrammes de Bode de l'aluminium dans la solution d'acide chlorhydrique (0.1M)

La courbe de Bode (Figure III.4) montre une réponse électrochimique complexe caractérisée par trois régions distinctes. Aux hautes fréquences, le faible module d'impédance ($|Z|$) traduit une forte activité corrosive du système, dominée par les réactions de dissolution anodique ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) et de réduction cathodique ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Dans la zone des fréquences intermédiaires, la décroissance non-linéaire de $|Z|$ et le pic aplati de phase indiquent un comportement capacitif non-idéal, modélisable par un élément CPE, attribué à la rugosité de surface et à la présence de couches d'oxydes/hydroxydes (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) partiellement protectrices mais poreuses. Le plateau observé correspond à la résistance de transfert de charge ($R_{tc} \approx 1600 \Omega \cdot \text{cm}^2$), confirmant une corrosion active mais partiellement contrôlée par la cinétique de transfert de charge. Aux basses fréquences, la remontée de $|Z|$ et l'évolution particulière de la phase révèlent une composante inductive, cohérente avec la boucle observée en Nyquist, attribuable à l'adsorption/désorption compétitive des ions H^+ et Cl^- , ainsi qu'à la relaxation des produits de corrosion (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$). Cette réponse globale reflète un mécanisme de corrosion active avec passivation partielle instable, où les ions chlorure jouent un rôle crucial en destabilisant les couches d' Al_2O_3 par formation de complexes solubles (AlCl_4^-) [2], favorisant ainsi la corrosion localisée. La combinaison de ces observations met en évidence l'influence conjointe de la dissolution anodique rapide, du

contrôle partiel par transfert de charge, et des phénomènes interfaciaux complexes liés à la rugosité de surface et à la porosité des produits de corrosion.

III.3 Nettoyage électrochimique de l'aluminium

III.3.1 Effet du voltage

Dans cette étude, les paramètres de temps (10 minutes), température (60°C) et concentration de l'électrolyte ont été maintenus constants afin d'isoler spécifiquement l'influence de la tension appliquée sur le processus de nettoyage électrochimique de l'aluminium. Et des voltages variables (2,5 V, 5 V, 10 V, 15 V et 20 V) ont été testés pour évaluer leur impact sur l'efficacité du nettoyage et la morphologie de surface. Les courants enregistrés au cours de l'application des différents voltages sont indiqués dans ce tableau :

Tableau III.1 : Voltage et courants enregistrés au cour de l'application des différentes tensions

Voltage (V)	2.5	5	10	15
Courant (mA)	0.24	0.80	1.91	2.98

Les observations par microscopie ont révélé une relation directe entre l'intensité du voltage et le degré de modification de la surface. À faible tension (2,5-5 V), l'action nettoyante reste limitée, avec une élimination partielle des oxydes et contaminants, tandis qu'à des tensions plus élevées (10-20 V), on observe une activation significative de la surface, caractérisée par une augmentation de la rugosité et la formation de structures microporeuses dues à une dissolution anodique accélérée. Ces modifications morphologiques suggèrent que l'élévation du voltage intensifie les réactions électrochimiques à l'interface aluminium/électrolyte, favorisant à la fois le décapage des couches passives et l'attaque localisée de la surface. Cependant, au-delà d'un certain seuil (15-20 V), des effets indésirables tels qu'une corrosion excessive ou une dégradation non uniforme peuvent apparaître, compromettant l'intégrité du substrat. Ces résultats démontrent l'importance d'un contrôle précis du voltage pour optimiser le nettoyage électrochimique tout en préservant les propriétés de surface de l'aluminium.

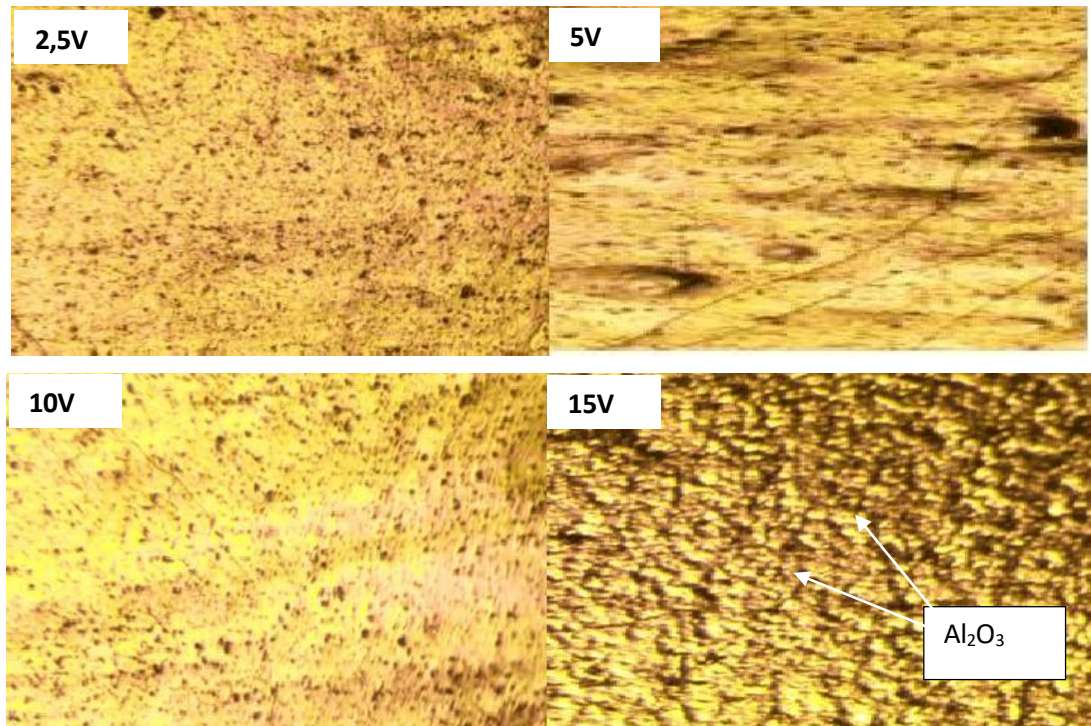


Figure III.5 : Effet de tension appliqué sur la morphologie de surface après nettoyage électrochimique de l'alliage Al 1050.

L'étude montre une influence déterminante de la tension appliquée sur l'efficacité du nettoyage électrochimique :

- ✓ À 2,5 V, la surface présente des modifications mineures, le courant généré s'avérant insuffisant pour éliminer efficacement la couche d'oxyde et les impuretés superficielles. L'aspect initial est globalement préservé, témoignant d'une activité électrochimique trop faible.
- ✓ L'augmentation à 5 V induit l'apparition de zones sombres et d'un aspect irrégulier, révélant une activation électrochimique naissante mais hétérogène. Cette tension intermédiaire permet un nettoyage partiel, avec possiblement des phénomènes concurrents de passivation localisée.
- ✓ Le voltage optimal de 10 V (encadré en jaune) produit une surface brillante, lisse et homogène. Cette tension permet un nettoyage complet et uniforme, assurant l'élimination des impuretés sans provoquer de dégradation du substrat. Le courant appliqué atteint ici un équilibre parfait entre efficacité de nettoyage et préservation de la surface.

- ✓ À 15 V, on observe une détérioration de la qualité superficielle avec apparition de rugosités et d'un aspect granuleux. Cette tension excessive entraîne une dissolution anodique trop agressive, générant des défauts superficiels par attaque localisée du métal.

Les observations microscopiques démontrent clairement que la tension de 10 V constitue le paramètre optimal pour le nettoyage électrochimique de l'Al 1050, offrant le meilleur compromis entre efficacité de nettoyage et qualité de surface. Les tensions inférieures (2,5-5 V) s'avèrent insuffisantes, tandis que les tensions supérieures (15 V) provoquent une dégradation indésirable du substrat métallique.

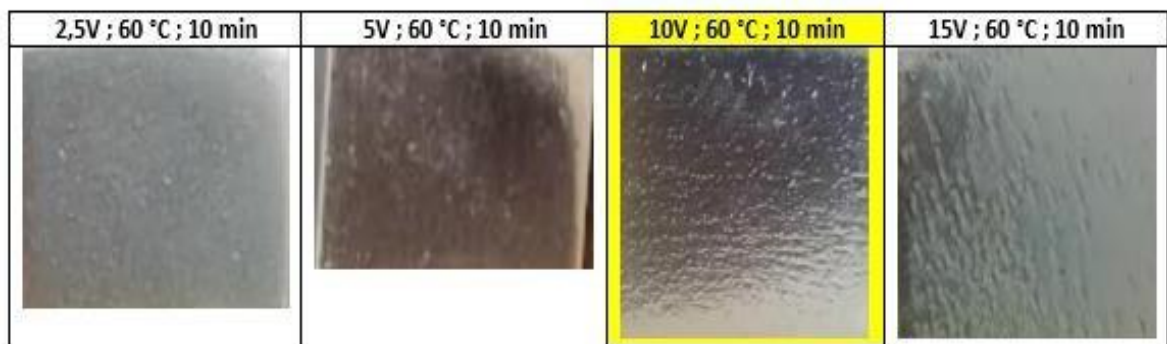


Figure III.6 : Effet du voltage appliqué sur le nettoyage électrochimique de l'aluminium.

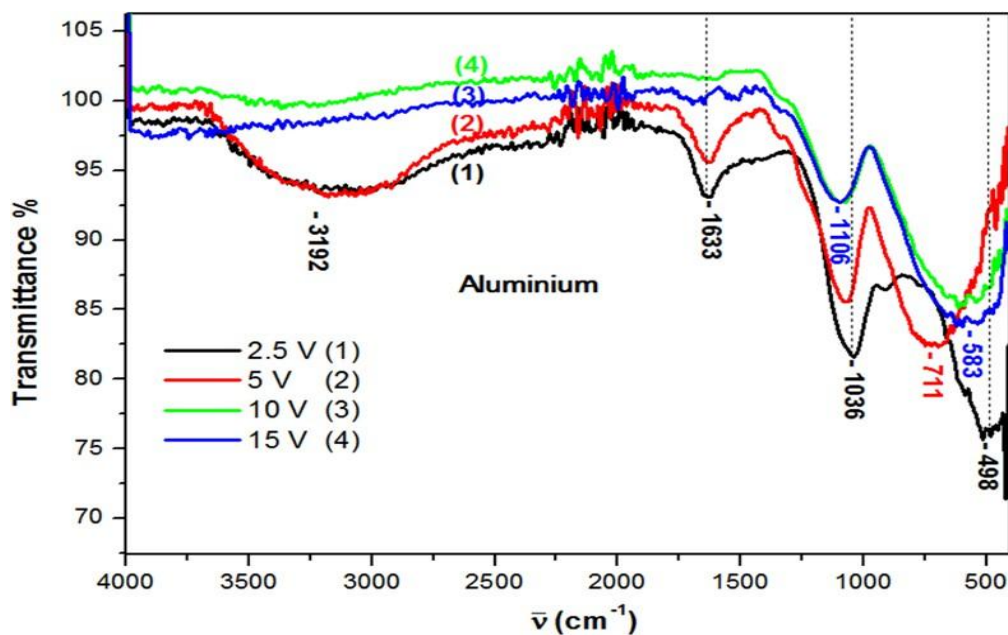


Figure III.7 : FTIR des échantillons d'aluminium après le nettoyage électrochimique (effet de voltage)

La figure III.7 met en évidence l'influence de la tension appliquée lors du nettoyage électrochimique sur le spectre ATR de la surface de l'alliage d'aluminium Al 1050. On remarque que des bandes d'absorption caractéristiques apparaissent à différentes régions spectrales, traduisant des altérations chimiques en surface en fonction des conditions de traitement.

1) A 2,5V, on observe :

- Une bande intense centrée autour de 3392 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison hydroxyle ($-\text{OH}$). Cette absorption indique la présence de résidus d'eau ou de groupements hydroxyles, tels que ceux de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$).
- Une bande à 1633 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de déformation du groupement $-\text{OH}$ (mode $\delta\text{ H-O-H}$ ou Al-OH), confirme la présence d'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles liés à l'aluminium.
- Une bande à 498 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison Al-O , typique des oxydes ou hydroxydes d'aluminium.

2) Lorsque la tension est portée à 5 V, on observe :

- ✓ un déplacement de la bande de la liaison Al-O vers les fortes fréquences (711 cm^{-1}) peut indiquer un passage d'un aluminium en coordination tétraédrique (AlO_4) à octaédrique (AlO_6) La vibration Al-O dans les oxydes/hydroxydes d'aluminium ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH) apparaît généralement entre $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$.

3) À 10 V on observe,

- ✓ une élimination significative de l'intensité de la bande 3392 cm^{-1} et 1688 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation et déformation de la liaison hydroxyle ($-\text{OH}$), révélant une élimination efficace des impuretés superficielles. Cela suggère que cette tension constitue un paramètre optimal pour un nettoyage électrochimique performant. cela confirme une décomposition des hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) et une réduction des impuretés organiques ou aqueuses (nettoyage efficace).

- ✓ un déplacement de la bande de la liaison Al–O vers les faibles fréquences (583 cm^{-1}) suggère une modification structurale du réseau d'aluminium, par un changement de coordination de l'aluminium (passage de AlO_4 tétraédrique à AlO_6 octaédrique).

4) à 15 V, on observe que :

- ✓ les spectres FTIR révèlent une évolution similaire à celles des bandes caractéristiques par rapport à 10 V. On observe une élimination plus prononcée des bandes à 3392 cm^{-1} (ν O-H) et 1633 cm^{-1} (δ O-H), indiquant une déshydroxylation de la surface. La vibration Al-O, se stabilise définitivement autour de 583 cm^{-1} , confirmant la transition vers une structure octaédrique AlO_6 dominante. Ces résultats démontrent qu'à 15 V, le processus d'anodisation produit une couche d'oxyde plus épaisse et plus déshydroxylée, tout en conservant certaines caractéristiques structurales observées à 10 V, avec une possible augmentation de la porosité facilitant la rétention résiduelle d'espèces électrolytiques.

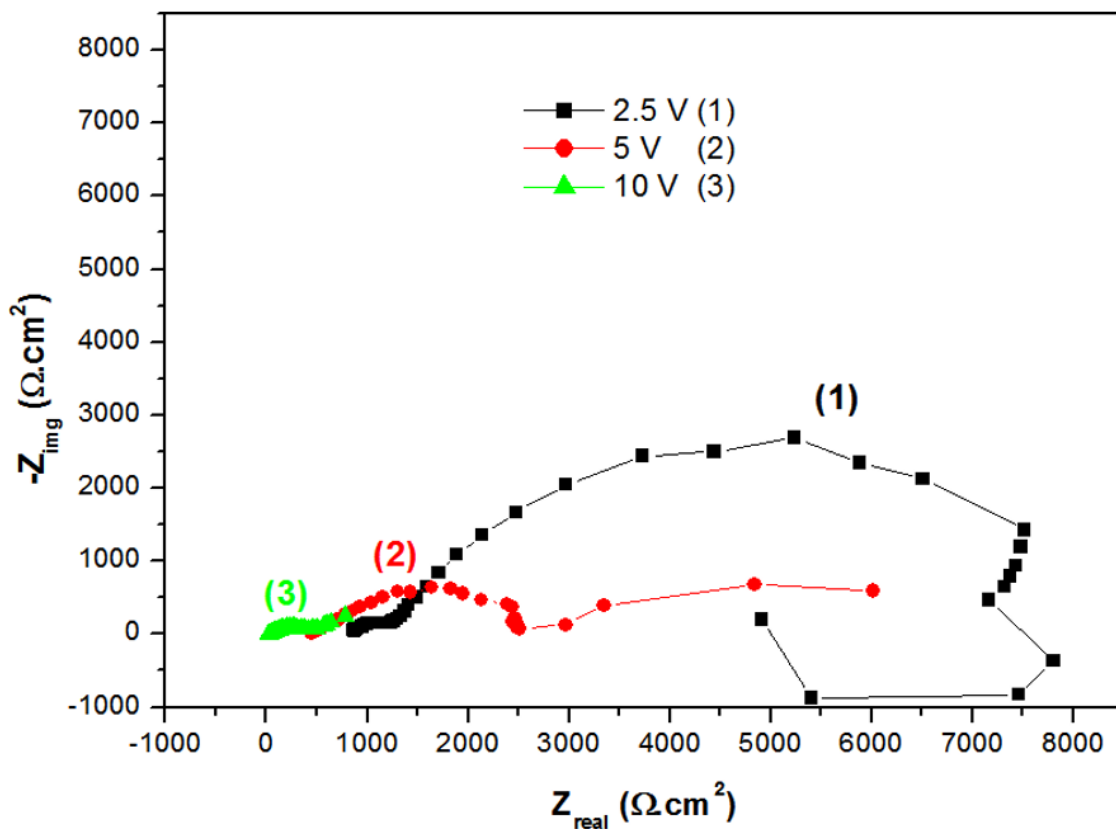


Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist d'Al 1050 après le nettoyage électrochimique à différents voltages

La figure III.8 représente les courbes de Nyquist (d'impédance électrochimique (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) de l'aluminium 1050 après un nettoyage électrochimique, à tensions différentes : 2.5V-5V-10 V.

L'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction du voltage appliqué a montré des modifications significatives des mécanismes interfaciaux lors du nettoyage électrochimique de l'aluminium :

1) à 2,5 V :

- ✓ La courbe de Nyquist présente un arc de transfert de charge aplati ($R_{TC} = 7130 \Omega \cdot \text{cm}^2$) suivi d'une boucle inductive aux basses fréquences. La valeur élevée de R_{TC} indique une résistance initiale relativement importante à la corrosion, probablement due à la présence d'une couche d'oxyde naturelle partiellement protectrice. Cependant, la déformation de l'arc (comportement non idéal) et la présence de la boucle inductive révèlent une surface hétérogène, avec des phénomènes dynamiques tels que l'adsorption/désorption d'espèces (H^+ , Cl^-) ou la relaxation de couches superficielles instables.

2) À 5 V :

- ✓ La boucle inductive disparaît, laissant place à une boucle de transfert de charge unique ($R_{TC} = 1980 \Omega \cdot \text{cm}^2$) suivie d'une droite de diffusion. La diminution de la R_{TC} par rapport à 2,5 V suggère une activation partielle de la surface, probablement liée à l'élimination progressive des oxydes ou à l'augmentation de la densité de sites actifs. La disparition de l'inductance indique une stabilisation de l'interface, avec une réduction des phénomènes d'adsorption transitoire. La droite de diffusion en basse fréquences révèle un contrôle partiel par transport de masse, caractéristique d'une limitation par diffusion des espèces réactives à travers une couche de produits de corrosion ou d'oxyde épaissie.

3) À 10 V :

- ✓ La R_{tc} chute significativement ($492 \Omega \cdot \text{cm}^2$), indiquant une forte activation de la surface et une corrosion accélérée. Comme à 5 V, l'absence de boucle inductive confirme une interface stabilisée, mais la faible valeur de R_{tc} démontre une perte de protection due à la dissolution agressive de la couche d'oxyde ou à la formation de produits de corrosion poreux (AlCl_3). La persistance de la droite de diffusion suggère que le processus est désormais dominé par la diffusion des espèces à l'interface, probablement favorisé par

une rugosité accrue ou une porosité induite par le voltage élevé. Cette tendance confirme qu'au-delà d'un seuil optimal (5 V), l'augmentation du voltage dégrade la résistance à la corrosion.

Ces résultats illustrent l'impact critique du voltage sur la morphologie de la surface, à 2,5 V, la surface est partiellement passive mais instable ; à 5 V, un équilibre entre nettoyage et protection est atteint ; à 10 V, la corrosion devient incontrôlée. L'optimum semble se situer autour de 5 V ou 10 V, où la R_{tc} reste élevée et les phénomènes transitoires sont minimisés.

III.3.2 Effet du Temps

Dans cette étude, les paramètres de voltage (10V), température (60°C) et concentration de l'électrolyte ont été maintenus constants afin d'isoler spécifiquement l'influence du temps sur le processus de nettoyage électrochimique de l'aluminium à des différentes périodes (5, 10, 15, 20 et 30 minutes) ont été testés pour évaluer leur impact sur l'efficacité du nettoyage et la morphologie de surface. Les courants enregistrés au cours de l'application d'une tension de 10V sont indiqués dans ce tableau :

Tableau III.2 : Courants enregistrés à 10 V, au cours différents temps

Temps	5	10	15	20	30
Courant (mA)	1.9	1.92	1.9	1.9	1.89

Les images par microscopie (Figure III.9) ont révélé une relation directe entre le temps de nettoyage et l'état de la surface. À faible temps (5 min), l'action nettoyante reste limitée, avec une élimination partielle des oxydes et contaminants, tandis qu'à 10 min, on observe une activation significative de la surface, caractérisée par une surface moins rugueuse. Cependant au de la 15, 20 et 30 minutes on observe augmentation de la rugosité et la formation de structures microporeuses dues à une dissolution anodique accélérée. Ces modifications morphologiques suggèrent que l'augmentation du temps de nettoyage par voltage imposé, fait intensifier les réactions électrochimiques à l'interface aluminium/électrolyte, favorisant à la fois le décapage des couches passives et l'attaque localisée de la surface. Ces résultats démontrent l'importance d'un contrôle précis du temps pour optimiser le nettoyage électrochimique tout en préservant les propriétés de surface de l'aluminium.

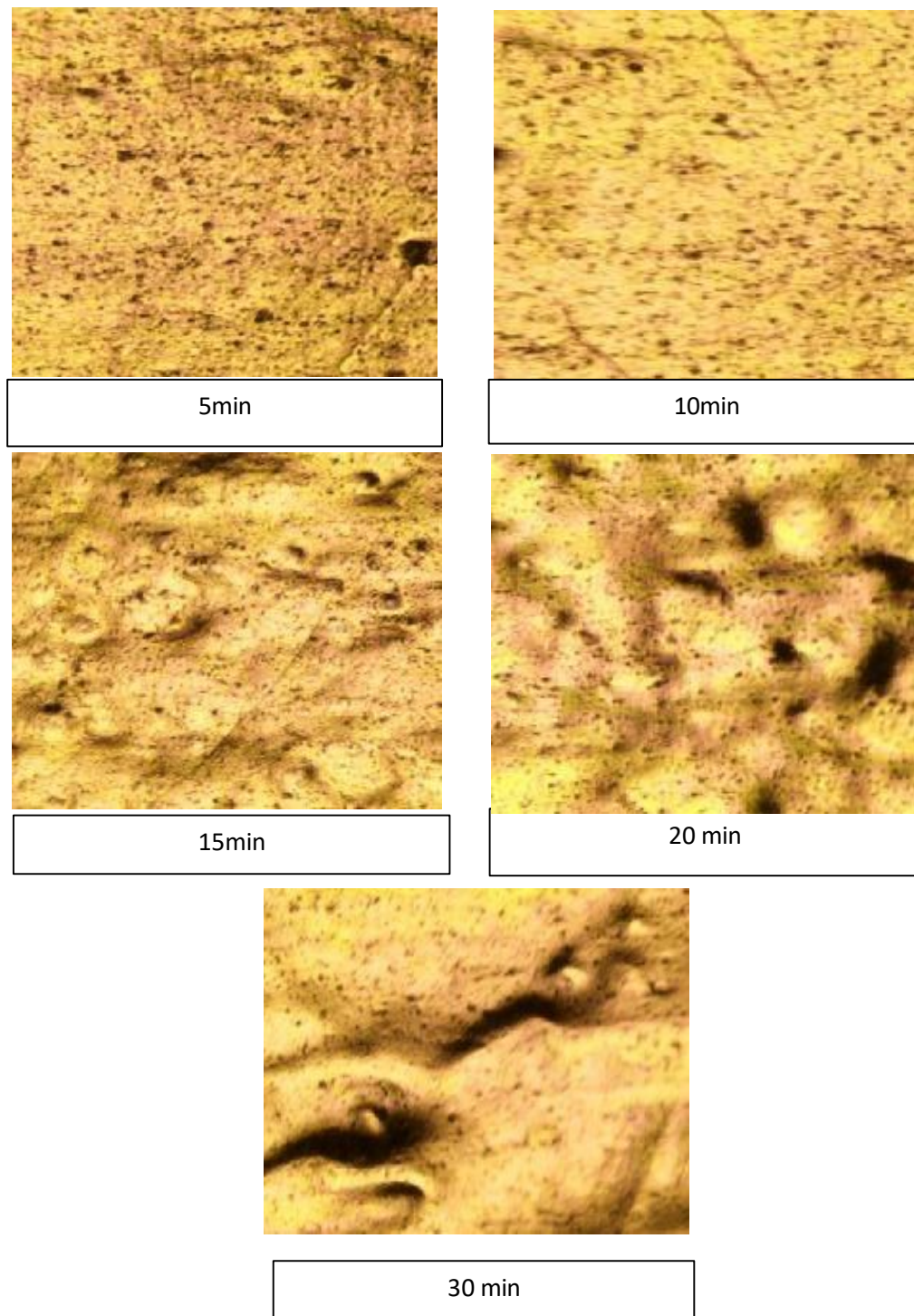


Figure III.9 : Effet de temps appliqué sur la morphologie de surface après nettoyage électrochimique de l'alliage Al 1050

La figure III.10 montre les photos des plaques d'aluminium après un nettoyage électrochimique réalisé à 10 V et 60 °C, à différentes durées de 5, 10, 15, 20 et 30 minutes, on remarque que le meilleur résultat est obtenu après 10 minutes. À ce moment, la surface est

uniforme, lisse et propre, ce qui indique un nettoyage efficace et une bonne formation de la couche d'oxyde.

Pour une durée plus courte (5 minutes), le nettoyage est insuffisant : la surface reste terne et pas bien homogène. Pour des durées plus longues (15 et 20 minutes), la surface devient de plus en plus rugueuse avec des défauts visibles comme des porosités, à cause d'une attaque trop forte à 30 min on observe des traits ou rainures ce qui indique d'une attaque trop agressive pour ce nettoyage. En résumé, 10 minutes de traitement à 10 V et 60 °C donnent un bon équilibre entre efficacité de nettoyage et préservation de la surface.

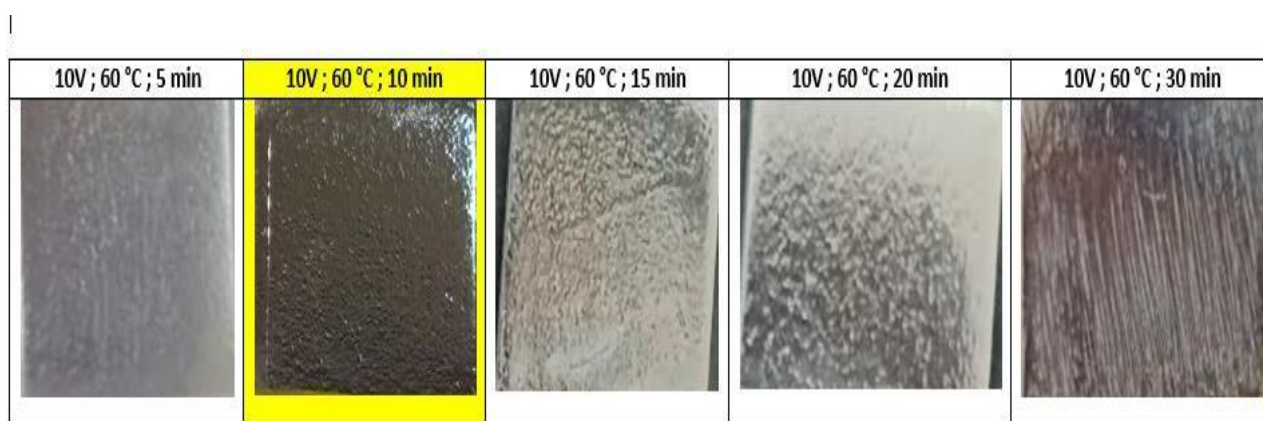


Figure III.10 : Effet de temps appliqué sur le nettoyage électrochimique de la surface de l'alliage Al 1050

Les spectres représentés dans la figure III.11 montrent les courbes ATR des plaques d'aluminium après un nettoyage électrochimique de durées différentes (5, 10, 15 et 20 minutes), illustrant l'effet du temps de traitement sur la surface du matériau. Des bandes situées autour de 3192 et 3361 cm^{-1} sont observées, correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles ($-\text{OH}$), ce qui indique la présence d'eau adsorbée ou d'oxydes hydratés. Une bande à 1633 cm^{-1} est également visible, liée aux vibrations de déformation de la liaison hydroxyles ($-\text{OH}$). Les bandes situées à 1089 et 1058 cm^{-1} , particulièrement marquées pour l'échantillon traité pendant 10 minutes, traduisant la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium chargé en d'ions sulfates ou phosphates. De plus, les bandes observées entre 604, 540 et 679 cm^{-1} , correspondent aux vibrations des liaisons $\text{Al}-\text{O}$, confirmant la présence d' Al_2O_3 sur la surface. Globalement, l'intensité des bandes varie en fonction du temps de nettoyage, avec une intensité maximale entre 10 et 15 minutes, tandis qu'elle diminue légèrement à 20 minutes, probablement en raison d'une saturation de la surface ou d'un début de dissolution de la couche

d'oxyde.

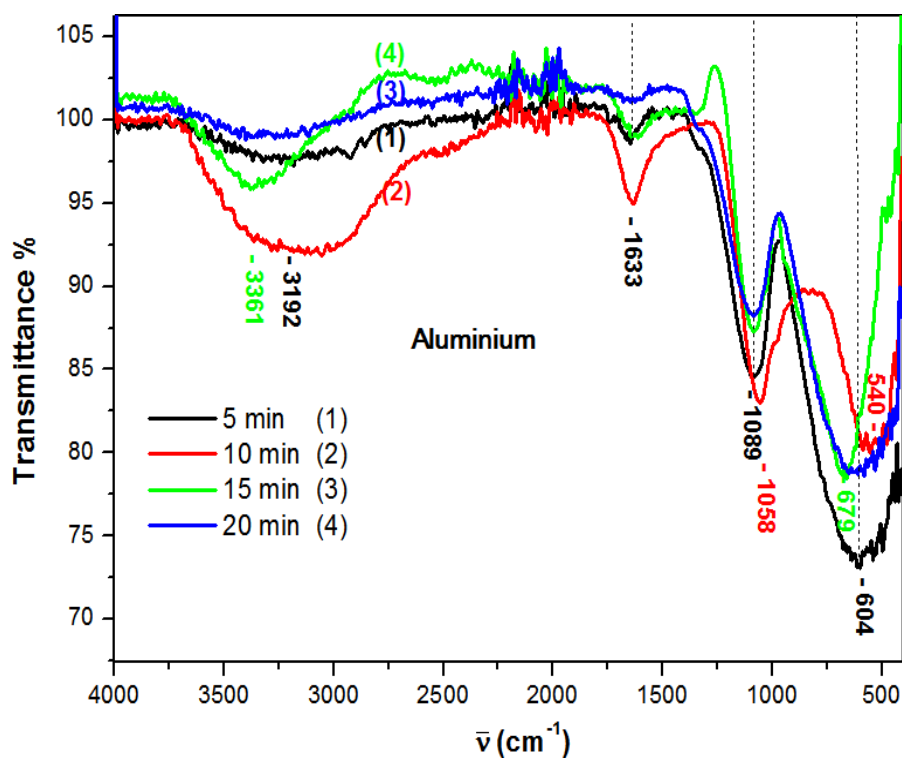


Figure III.11 : FTIR des échantillons d'aluminium 1050 après le nettoyage électrochimique à différentes durées de 5, 10, 15, 20 et 30 minutes.

La figure III.12 montre les courbes de Nyquist un nettoyage électrochimique réalisé à 10 V et 60 °C, à différentes durées de 5, 10, 15, 20 et 30 minutes. On observe un arc de transfert de charge aplati suivi d'une boucle inductive aux basses fréquences sauf pour la dernière courbe de 30 minutes, on observe une large boucle de transfert de charge. Les valeurs de transfert de charges obtenues sont indiquées dans le tableau III.3 suivants :

Tableau III.3 : Résistances de transfert de charge des différents plaques d'aluminium après un nettoyage électrochimique de durées différentes (5, 10, 15 et 20 minutes)

Temps	5	10	15	20	25	30
R_{tc} (ohm.cm ²)	1512	1570	2380	2615	20	8572

Analyse des courbes de Nyquist (Figure III.12) : L'évolution des mécanismes interfaciaux en fonction du temps de nettoyage électrochimique présente une dynamique complexe. Pour des durées de 5 à 20 minutes, la persistance d'un arc de transfert de charge aplati et d'une boucle inductive aux basses fréquences indique un processus de corrosion actif, marqué par des phénomènes transitoires d'adsorption/désorption et une passivation instable. Les valeurs de R_{tc} fluctuent significativement, passant de $1512 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (5 min) à $2615 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (20 min), reflétant des modifications dynamiques de l'interface. La valeur maximale observée à 10 minutes ($1570 \Omega \cdot \text{cm}^2$) pourrait correspondre à la formation temporaire d'une couche partiellement protectrice, tandis que celles à 15 et 20 minutes (2380 et $2615 \Omega \cdot \text{cm}^2$) suggèrent une stabilisation progressive de l'interface. Le cas extrême à 25 minutes ($R_{tc} = 20 \Omega \cdot \text{cm}^2$) révèle une corrosion quasi incontrôlée, probablement due à la destruction complète des couches protectrices. En revanche, la configuration radicalement différente observée à 30 minutes, caractérisée par une R_{tc} très élevée ($8572 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et la disparition de la boucle inductive, indique probablement la formation d'une nouvelle couche d'oxyde épaisse et stable, ou la précipitation de produits de corrosion formant une barrière efficace.

Le temps de **10 minutes** apparaît comme le meilleur compromis pour un nettoyage électrochimique efficace à 10 V et 60 °C, offrant à la fois une bonne propreté de surface et une résistance à la corrosion satisfaisante pour les étapes ultérieures de traitement. Ce temps correspond au pic de performance dans l'évolution non-linéaire des propriétés de surface observée.

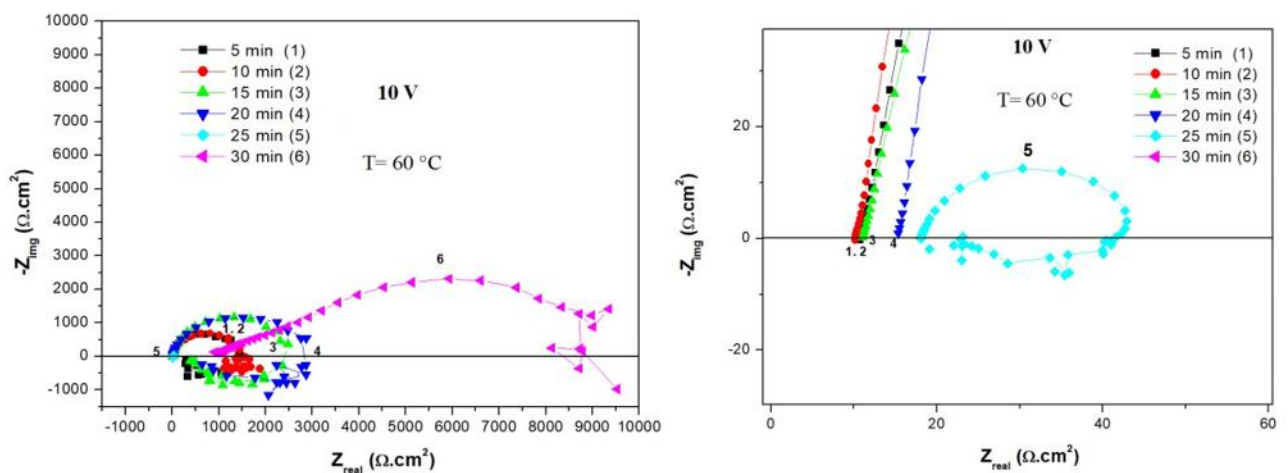


Figure III.12: Diagrammes de Nyquist d'aluminium 1050 après le nettoyage à différents temps.

III.3 Effet de température

Dans cette étude, les paramètres de tension (10V), temps (10 minutes) et concentration de l'électrolyte ont été maintenus constants afin d'isoler spécifiquement l'influence de la température sur le processus de nettoyage électrochimique de l'aluminium à des différentes températures (40, 60 et 80°C) ont été testés pour évaluer leur impact sur l'efficacité du nettoyage et la morphologie de surface.

Les observations microscopiques réalisées ont montré qu'à 40°C, la surface présente une attaque modérée avec une rugosité homogène, caractéristiques d'une dissolution anodique contrôlée. Lorsque la température atteint 60°C, on observe une légère formation de couche d'oxyde et une diminution de la rugosité, indiquant une activation accrue des processus de corrosion localisée. À 80°C, la morphologie évolue radicalement avec l'apparition de structures dendritiques et une rugosité prononcée.

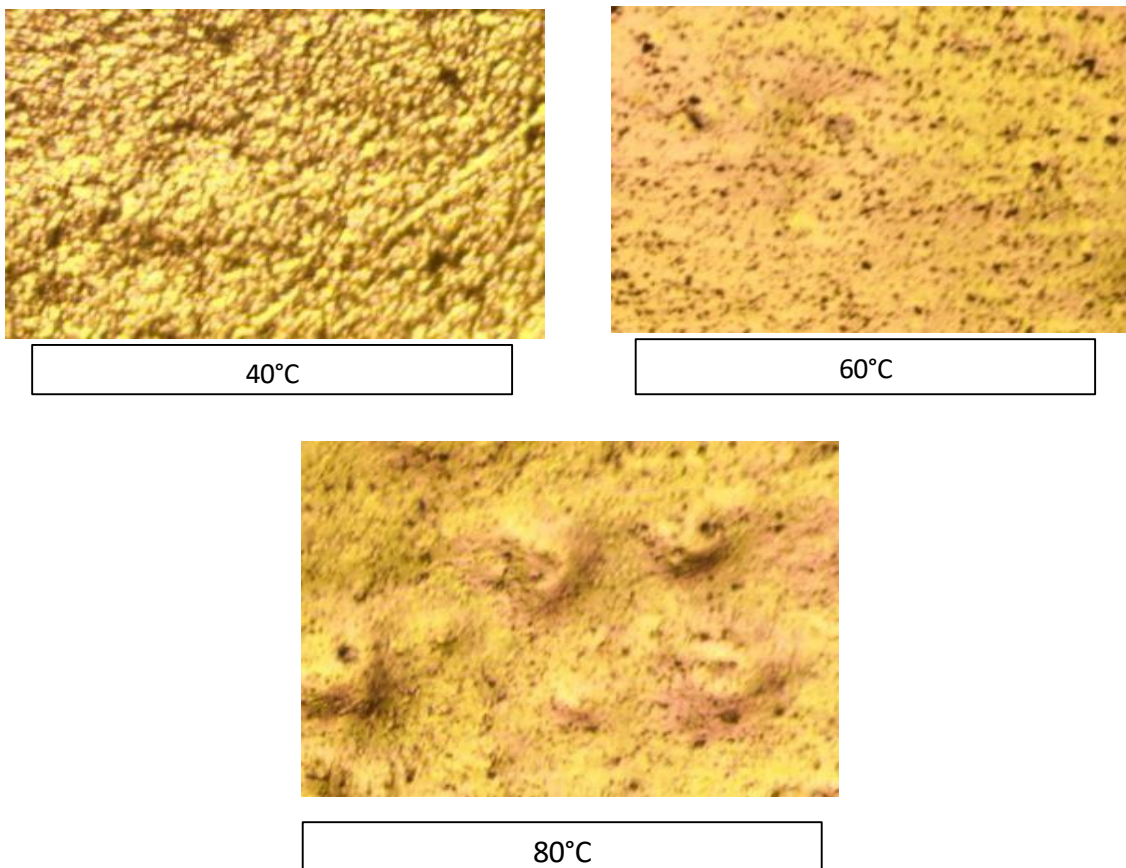


Figure III.13 : Photos microscopiques des plaques d'aluminium 1050 nettoyées à différentes températures 40, 60 et 80 °C.

La figure III.14 montre les photos des plaques d'aluminium après un traitement à 10V pendant 10 minutes mais à différentes températures, on observe qu' :

1) À 40°C :

- La surface reste rugueuse et contient encore des impuretés visibles. Cela signifie que la température est trop basse pour activer efficacement la réaction électrochimique. Les oxydes ou les contaminants ne sont pas suffisamment éliminés. Nettoyage insuffisant, qualité de surface faible.

2) À 60°C :

- une surface plus brillante, homogène et sans signes de dégradation. Cette température semble idéale, elle permet une réaction électrochimique efficace, assez intense pour éliminer les impuretés sans causer de dommages à la surface, donc à cette température on obtient un nettoyage optimal avec une surface propre et uniforme.

3) À 80°C :

- la surface présente des zones corrosives, à cette température élevée, il se provoque une réaction trop agressive, menant à une attaque du substrat et à une dégradation de la qualité de la surface.

Les images montrent clairement que la température influence fortement l'efficacité du nettoyage électrochimique de l'alliage Al 1050. La température de 60°C offre les meilleures performances en termes de nettoyage uniforme et de qualité de surface. En revanche, des températures trop faibles (40°C) ou trop élevées (80°C) donnent des résultats moins satisfaisants.

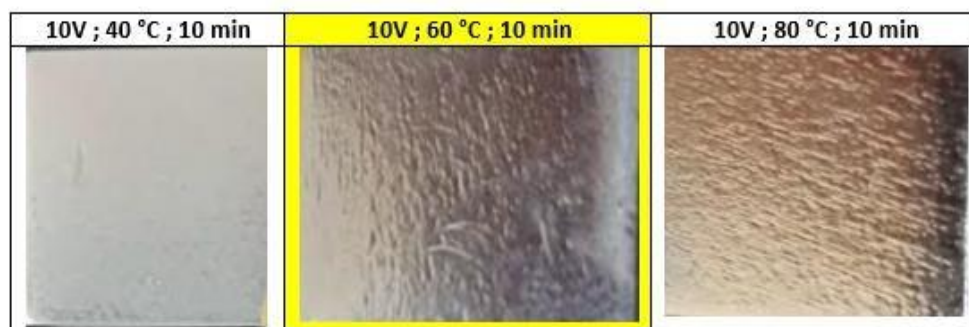


Figure III.14 : Effet de température sur le nettoyage électrochimique d' Al 1050.

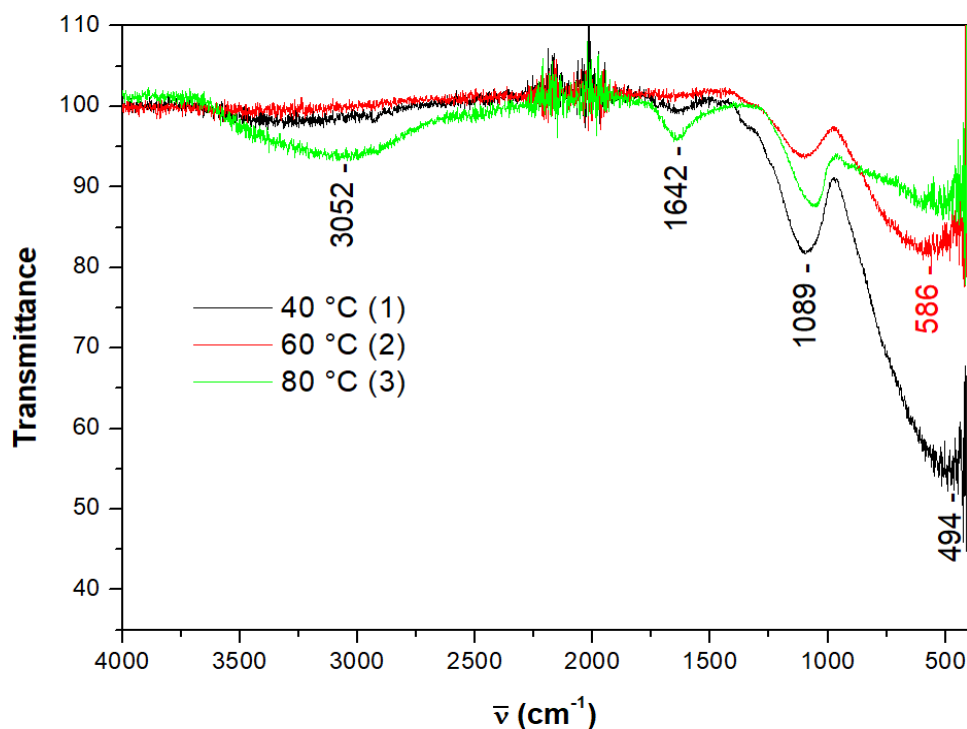


Figure III.15 : Spectres ATR des échantillons d'aluminium après le nettoyage électrochimique à différentes températures 40, 60 et 80 °C.

La figure III.15 montre les spectres ATR des plaques d'aluminium traitées à 10 V pendant 10 minutes et à des températures de traitement différentes (40°C, 60°C et 80°C).

1) À 40 °C :

- On remarque une diminution des intensité des bandes situées autour de 3050 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles (-OH), et la bande située à 1642 cm⁻¹, dû à la dissolution de la couche d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃. De plus, la bande vibration d'élongation de la liaison Al-O est observée à 586 cm⁻¹.

2) À 60 °C :

- On observe la même chose une diminution plus importante des intensité des bandes situées autour de 3050 cm⁻¹ et la bande située à 1642 cm⁻¹, correspondant aux vibrations

d'élongation et de déformation des groupements hydroxyles ($-OH$), ceci est dû à la dissolution de la couche d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. De plus, la bande observée 489 cm^{-1} , correspond à la vibration d'élongation de la liaison $Al-O$, confirmant la présence d' Al_2O_3 sur la surface. Cela suggère une surface mieux nettoyée, avec moins de résidus et une structure plus homogène. Cette condition semble offrir le meilleur compromis entre efficacité de nettoyage et préservation de l'intégrité chimique de l'alliage.

3) A $80\text{ }^\circ\text{C}$:

- On observe l'apparition des bandes situées autour de 3050 cm^{-1} et la bande située à 1642 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements hydroxyles ($-OH$) dans la structure $Al(OH)_3$. De plus, la bande vibration d'élongation de la liaison $Al-O$ est observée à 586 cm^{-1} . Cela peut indiquer une altération chimique possible, comme une oxydation excessive ou des réactions secondaires.

L'analyse comparative des spectres ATR montre que le traitement à $60\text{ }^\circ\text{C}$ est le plus optimal. Il permet d'éliminer efficacement les impuretés sans détériorer la surface, contrairement à $40\text{ }^\circ\text{C}$ (nettoyage insuffisant) et $80\text{ }^\circ\text{C}$ (dégradation probable).

III.4 Effet de la composition de l'électrolyte

Dans cette étude, les paramètres du procédé de nettoyage électrochimique de l'aluminium ont été fixés comme suit, une tension de 10 V , une durée de 10 minutes et une température de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Pour évaluer leur impact sur l'efficacité du nettoyage et la morphologie de surface, la composition de l'électrolyte a été modifiée selon les rapports volumiques suivants :

- Electrolyte A 1:1
- Electrolyte B 2:1
- Electrolyte C 3:1

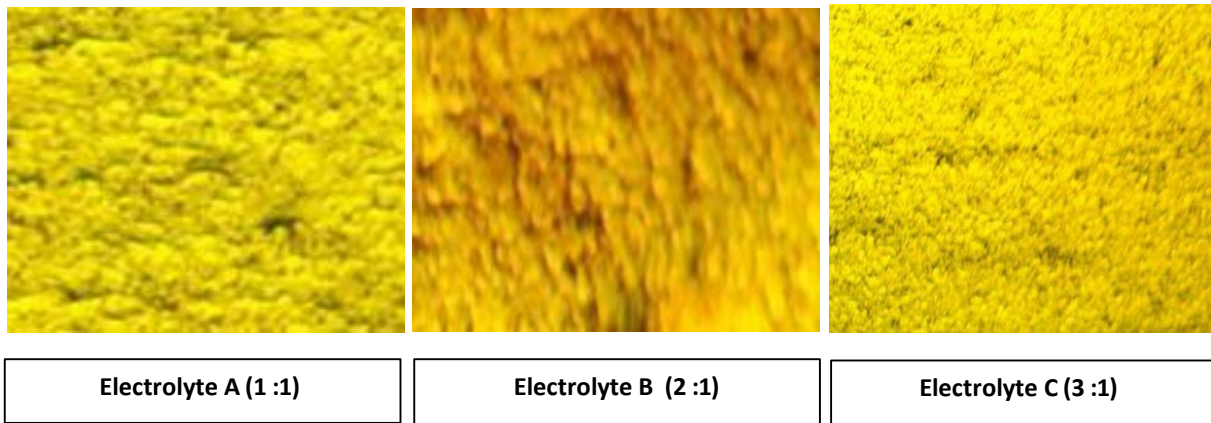


Figure III.16 : Photos microscopiques des échantillons d'aluminium nettoyés électrochimiquement dans différents milieu électrolytiques

Des images microscopiques ont été obtenues pour chaque cas (Figure III.16), permettant une comparaison directe de l'aspect de surface.

- ✓ Pour la solution électrolytique A (1:1), la surface est moins régulière, avec une texture rugueuse et des zones où persistent des impuretés ou oxydes. Aucun brillant n'est observé.
- ✓ Pour la solution électrolytique B (2:1) la surface montre une dégradation visible, caractérisée par des irrégularités, une rugosité excessive, et des marques d'attaque chimique.
- ✓ Pour la solution électrolytique C (3:1), la surface apparaît lisse, homogène et présente un brillant net, signe d'un état de surface propre et bien traité.

Donc la solution électrolytique C (3:1) présente les meilleurs résultats. dans cette combinaison semble favoriser une dissolution contrôlée des impuretés tout en respectant la structure du métal. La présence de brillance confirme l'efficacité du nettoyage et la qualité de la finition de surface. Pour la solution électrolytique A (1:1) n'assure pas une action électrochimique suffisamment efficace pour éliminer complètement les résidus de surface. L'absence de brillance et la texture irrégulière confirment un nettoyage partiel. Enfin, les compositions plus concentrées provoquent un effet corrosif important, détruisant partiellement la surface de l'alliage. Cela est probablement dû à une surcharge ionique qui accélère la dissolution, au détriment de la qualité de finition.

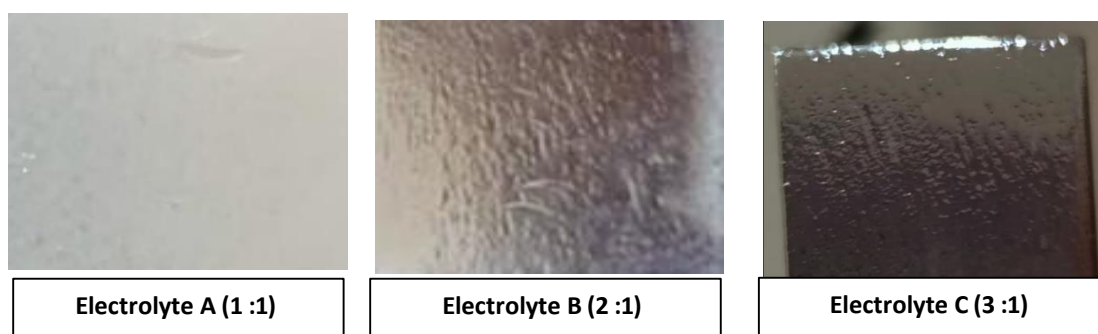


Figure III.17 : Photos des échantillons d'aluminium nettoyés électrochimiquement dans différents milieu électrolytiques

La figure III.17 montre les photos des échantillons d'aluminium nettoyés électrochimiquement dans différents milieu électrolytiques A, B et C. Les échantillons ont été examinés à l'aide appareil photo afin d'évaluer visuellement la propreté et l'uniformité de la surface. L'analyse comparative des images microscopiques montre que la solution électrolytique C (3 :1), est la plus optimale. Elle assure un nettoyage complet, une surface lisse et uniforme, ainsi qu'un brillant indiquant une bonne qualité superficielle.

III.4 Anodisation et coloration de l'aluminium

Avant l'anodisation, une préparation minutieuse de la surface en aluminium est nécessaire pour éliminer les impuretés et assurer une adhérence optimale de la couche d'oxyde. Les étapes de prétraitement comprennent :

1) *Dégraissage chimique :*

La pièce en aluminium est immergée pendant 10 secondes dans une solution de soude (NaOH) à 1,5 g pour 100 ml d'eau distillée. Cette étape permet d'éliminer les résidus organiques et les graisses de surface. Après immersion, un rinçage à l'eau distillée est effectué pour neutraliser l'alcalinité résiduelle.

2) *Décapage mécanique :*

Un polissage progressif est réalisé à l'aide de papier abrasif, en commençant par un grain 800 jusqu'à un grain 5000, afin d'obtenir une surface lisse et homogène. Ce traitement mécanique élimine les oxydes superficiels et les imperfections, améliorant ainsi la qualité de l'anodisation.

1) *Décapage électrochimique :*

La pièce est ensuite soumise à un décapage électrochimique pendant 2 minutes sous une tension de 2 V dans une solution d'acide sulfurique dilué (0.1M). Ce procédé affine la microstructure de surface et favorise la formation d'une couche d'oxyde uniforme lors de l'anodisation.

3) *Anodisation :*

L'anodisation est effectuée dans un bain électrolytique spécialement formulé pour favoriser la croissance d'une couche d'oxyde poreuse (Figure III.18), condition indispensable à la fixation ultérieure du colorant. Le bain électrolytique C (3:1), un mélange qui permet de concilier la formation d'oxydes stables et la création de pores homogènes. Le traitement est réalisé à une température constante de 60 °C, condition optimale pour assurer la régularité et la répartition des pores. Une tension continue de 10 V est appliquée pendant 20 minutes, durée suffisante pour obtenir une couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée et présentant une porosité adaptée à la coloration.

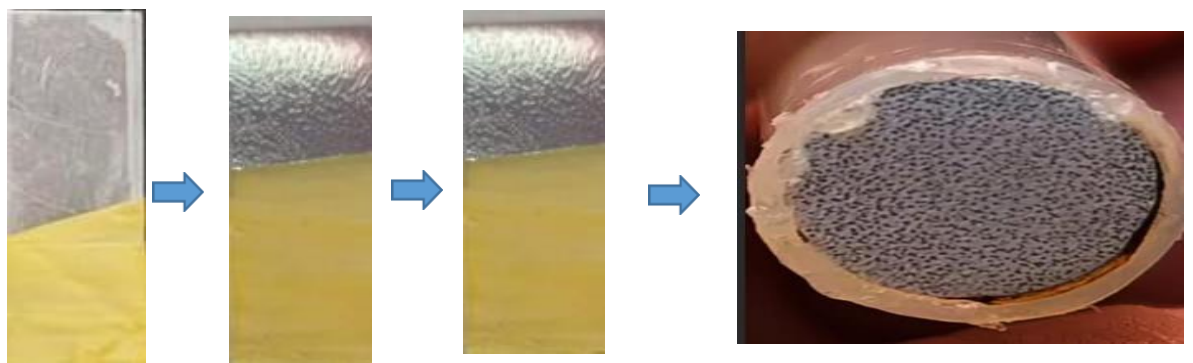


Figure III.18: Photos d'un échantillon d'aluminium 1050 nettoyés électrochimiquement et anodisée

4) Coloration :

Après l'anodisation, la pièce est soumise à une étape de coloration par immersion dans un bain contenant des sels métalliques, favorisant l'infiltration du colorant dans les pores de la couche d'oxyde. Le bain de coloration est composé de sulfate de cuivre (CuSO_4) dissous l'acide sulfurique dilué (H_2SO_4) pour stabiliser la solution. Une tension de 15 V est appliquée afin de faciliter la migration des ions métalliques vers la surface anodisée. Le bain est maintenu à une température constante de 25 °C pour préserver l'intégrité du colorant et éviter toute dégradation. Plusieurs durées d'immersion ont été testées (5, 10 et 15 minutes) dans le but d'évaluer l'effet du temps sur l'intensité de la coloration obtenue (Figure III.19). À l'issue du traitement, la pièce est soigneusement rincée à l'eau distillée puis séchée à l'air libre ou sous un flux d'azote afin d'éviter l'apparition de taches.



Figure III.19 : Coloration de l'aluminium 1050.

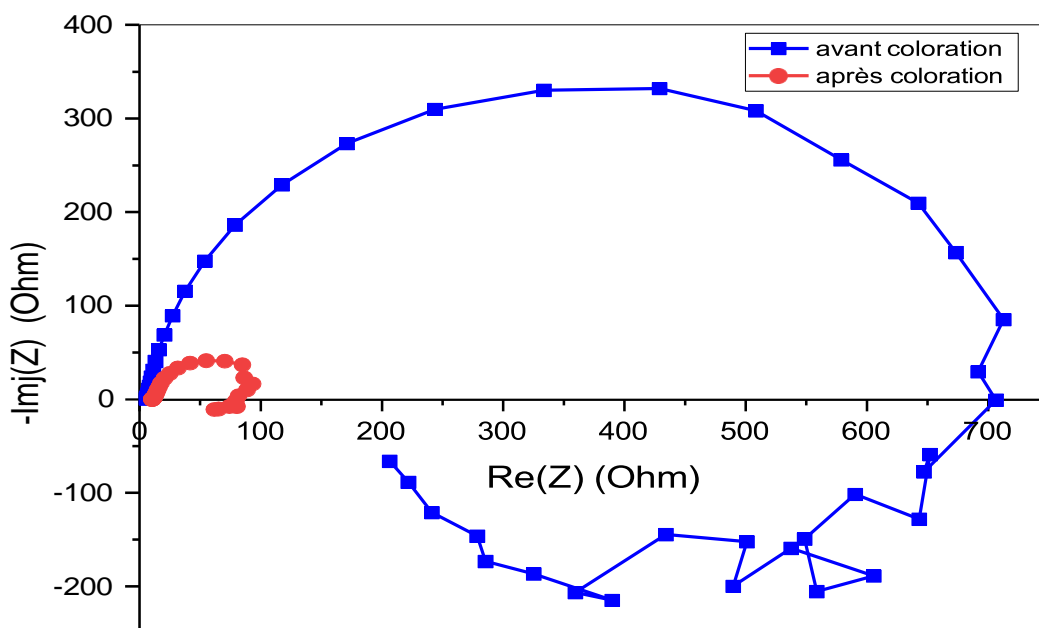


Figure III.20 : courbes d'impédance avant et après coloration

L'analyse des courbes d'impédance électrochimique pour l'alliage d'aluminium 1050 après anodisation révèle une influence notable du processus de coloration par sulfate de cuivre sur les propriétés anticorrosion de la couche d'oxyde formée. Pour l'alliage non coloré, un demi-cercle plus grand est observé dans le diagramme de Nyquist, indiquant une résistance à la charge transfert (R_{ct}) élevée et une couche d'oxyde dense et protectrice. En revanche, pour l'alliage coloré, la taille réduite du demi-cercle suggère une diminution de la résistance à la charge transfert, probablement attribuable à des défauts structuraux ou à une augmentation de la porosité induite par le dépôt de cuivre lors de la coloration. Ces résultats mettent en évidence une dégradation relative des performances anticorrosion après coloration, ce qui pourrait nécessiter des ajustements dans le procédé de traitement ou des étapes supplémentaires de scellement pour améliorer la durabilité de l'alliage coloré. Ainsi, bien que la coloration améliore l'esthétique, elle compromet légèrement la protection fournie par la couche d'oxyde, soulignant un compromis entre fonctionnalité et apparence.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié le nettoyage électrochimique de l'aluminium 1050 en utilisant un mélange électrolytique C (3 :1). L'objectif était de déterminer les conditions optimales (tension, temps, température, concentration) permettant d'obtenir une surface propre, uniforme et prête à être colorée.

Les résultats obtenus montrent que cette méthode est efficace pour éliminer les impuretés présentes à la surface de l'aluminium, tout en préservant ses propriétés. De plus, elle offre une bonne préparation pour la coloration au CuSO_4 , dont la réussite dépend fortement de la qualité du nettoyage.

Ce procédé représente une alternative intéressante aux méthodes classiques de nettoyage, qui peuvent être coûteuses, nocives pour l'environnement ou endommager la surface. Il peut être appliqué de manière pratique dans des domaines comme le nettoyage des pièces automobiles et des ustensiles de cuisine, où la propreté, la résistance à l'oxydation et l'esthétique sont importantes.

En conclusion, le nettoyage électrochimique de l'aluminium 1050 est une solution simple, efficace et respectueuse de l'environnement, adaptée aussi bien aux besoins industriels qu'aux usages quotidiens. Des recherches complémentaires peuvent permettre d'élargir son utilisation à d'autres alliages ou d'améliorer encore le procédé.

- [1] K. V Rybalka, L. A. Beketaeva, and A. D. Davydov, “Corrosion behavior of aluminum in 1 M HCl solution,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 52, pp. 463–469, 2016.
- [2] V. M. Dias, W. Chiappim, M. A. Fraga, H. S. Maciel, F. R. Marciano, and R. S. Pessoa, “Atomic layer deposition of TiO₂ and Al₂O₃ thin films for the electrochemical study of corrosion protection in aluminum alloy cans used in beverage,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 7, p. 76408, 2020.