

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N°:



DOMAINE: Sciences de la matière
FILIERE: Chimie
OPTION: Chimie des matériaux

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme
de : MASTER

Par: Benkouider Nihad

Ferhati Hadjer

Intitulé

Comportement électrochimique
des alliages d'aluminium en
milieu acides.

Soutenu devant le jury composé de:

Dr F. NESSARK	Université de M'sila	Président
Dr C. MOKRANI	Université de M'sila	Rapporteur
Dr S. YOUSFI	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, on remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr. Mokrani C**, Notre estimé professeur nous avons appris de vous que le succès a des secrets, que l'impossible est réalisé grâce à notre travail et que les idées inspirantes ont besoin de quelqu'un pour les implanter dans nos esprits ,nous vous remercions donc beaucoup pour vos efforts précieux pour faire avancer notre processus d'éducation .

Nous remercions également la présidente du jury, **Dr. Nesserk F** pour avoir accepté de présider ce jury. Ainsi, nous tenons remercier **Dr. Yousfi S** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons également à remercier sincèrement Doctorant **Merabet S**, pour son aide pratique, ses conseils, ses informations et ses encouragements qu'elle nous a apporté.

On veut également remercier l'équipe des laboratoires pédagogiques à l'université de M'sila.

En particulier, Nous s'adressons nos plus sincère remerciement à nos proches amis **Ahdibi Zoubida** et **Zitouni Ismahan** qui nous ont soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire, merci pour toute la joie que vous avez accordées à nos vies, nous vous offre mille salutations.

Finalement, nos remerciements s'étendent également à tous les enseignants durant les années des études.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

*À l'homme, qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre jusqu'à ce moment : mon cher père **Laid**, merci pour ton soutien, ton affection et la confiance que tu m'as accordée.*

*À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **Reghiouï A**, merci pour ton amour, tes encouragements et tes sacrifices.*

*À mon frère et mes sœurs : **Abd El moumen, Ela, Anfel** et ma petite sœur **Ilaf** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

À ma chère grand-mère, qui n'a jamais cessé de prier pour moi. Je te souhaite une bonne santé longue et joyeuse vie.

*À ma chère amie **Fettoum**, qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager, aider et supporté dans les moments difficiles.*

*Sans oublier mon binôme **Ferhatî Hadjer** pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce modeste travail.*

Merci pour leurs amours et leurs encouragements

Nihad

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Ramadane**.*

*A la femme, qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a rendre heureuse: mon adorable mère **Zakia**.*

*A mes chères sœurs et mes frères **Farouk, Ridha, Bilal, Choayb, Merwan, Warda, Selma, Iman et Chaïma** qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

A mes grands-parents de la miséricorde de dieu sur eux. Mes oncles et mes tantes Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

*A Mes Chères Amies : **Zitouni Ismahane** et **Ahdibi Zoubida**
Pour leurs aides et supports dans le moment difficile.*

*Sans oublier mon chère binôme: **Benkouider Nihad** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long ce projet.*

*A tous mes amis de promotion de zème année Master chimie des matériaux, sans ce que nous oublions **Sarra** et **Soheyb** qui m'ont toujours encouragé.*

A toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Hadjer

Sommaire

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

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

I.1. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages	2
I.1.1. Propriétés physico-chimiques	2
I.1.2. Propriétés chimiques	3
I.1.3. Propriétés mécaniques	4
I.1.4. Les propriétés électriques	5
I.1.5. Propriétés électrochimique	5
I.2. Les alliages d'aluminium	7
I.3. La corrosion des métaux	9
I.3.1. Généralités	9
I.3.2. Les différents types de corrosion	11
I.3.2.1. La corrosion uniforme	11
I.3.2.2. La corrosion localisée	11
I.4. Objectif du travail	12

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits chimiques utilisés	13
II.2. Mode de préparation d'électrode de travail	13
II.3. Matériels utilisés et montage électrique	13
II.3.1. Montage électrochimique	13

II.3.2. Cellule électrochimique	15
II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations	15
II.4.1. Potentiel de circuit ouvert	15
II.4.2. La voltampérométrie linéaire	15
II.4.3. Approximation exponentielle (relation de Tafel)	16
II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	17
Chapitre III. Résultats et discussions	
III.1. Comportement de l'Al pur dans différents acides	19
III.2. Comportement d'alliage d'aluminium-Fer dans différents acides	23
III.3. Comportement d'alliage Aluminium II dans différents acides	27
III.4. Comportement de cuivre dans différents acides	31
III.5. Comportement de zinc dans différents acides	35
Conclusion	39
Références	40

Introduction générale

Les alliages d'aluminium sont très largement employés en tant que matériaux de structure compte tenu de leurs bonnes caractéristiques mécaniques et de leurs légèretés. A titre d'exemple, un avion comme l'airbus A380 est composé à 61% d'alliages d'aluminium.

L'objectif de notre travail est orienté vers l'étude de l'effet des acides sur le comportement électrochimique d'aluminium pur ainsi que ces alliages. Pour cette raison, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

Ainsi, ce mémoire s'articule le autour de trois chapitres:

Dans le premier chapitre sont présentés synthétiquement des généralités sur l'aluminium et ses alliages, les propriétés physico-chimiques ainsi que les différents types de corrosion d'aluminium.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes et des conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail pour l'étude du comportement à la corrosion de l'aluminium et ses alliages.

Le troisième chapitre est réservé à présentation des résultats obtenus par différentes techniques électrochimiques.

Enfin, nous avons présenté les conclusions pour résumer l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I.
Généralités sur l'aluminium et
ses alliages

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

L'aluminium est un élément de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. Il représente en moyenne 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de la planète [1]. Il n'existe cependant pas dans la nature sous forme de métal mais on le trouve combiné avec d'autres minéraux [2]. Son minerai principal est la bauxite où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine (Al_2O_3) [1].

Grâce à ses propriétés incomparables : sa légèreté, son inaltérabilité pratique, sa bonne conductivité électrique et thermique, sa facilité de décoration et sa grande résistance mécanique [3] l'Al se retrouve sous forme d'alliages dans de très nombreuses applications industrielles. Il est devenu de plus en plus important dans la production d'automobiles, l'emballage d'aliments et de boissons, la construction de bâtiments, le développement d'infrastructures de transport, la production d'équipements de défense et d'aérospatiale et la production de biens de consommation durables [3].

I.1. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages

I.1.1. Propriétés physico-chimiques

L'aluminium pur est un métal souple et léger, d'aspect gris clair et argenté. Cela est dû à l'oxydation qui forme une fine couche lorsque l'Al est exposé à l'air [2, 4]. Il est un métal non toxique, non magnétique et non générateur d'étincelles. Grâce au processus de passivation, l'Al a une très bonne résistance à la corrosion [4]. Le cristal d'Al présente une structure Cubique à Face Centrée (CFC) de paramètre de maille de 4.04912 Å à 298 K. Cette structure est la seule forme stable dans l'état solide [2, 3].

L'aluminium est non combustible et son point de fusion est de 660°C. Il perd sa résistance et se déforme lorsqu'il est surchauffé. Il brûle uniquement s'il est d'abord finement divisé en poudre, où il brûle sans que la flamme ne se colore. L'Al pur est classé comme un métal faible dont la résistance à la traction est comprise entre 90 et 140 N/mm². Sous sa

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

forme pure, l'Al est utilisé non seulement pour les produits domestiques tels que les canettes et les emballages, mais aussi pour les conducteurs électriques [5].

Tableau I.1. Résume les principales propriétés physico-chimiques d'aluminium pur [5,6].

Propriété	Valeur/Unité
Numéro atomique	13
Valence	3
Poids atomique	26.98 g/mol
Densité	2,698 kg.m ⁻³
Point de fusion	660.45 °C
Point d'ébullition	2,056 °C
Élongation	~50%
Chaleur spécifique	22 cal/g° C
Pression de vapeur	3.7×10 ⁻³ Pa
Capacité thermique massique	897 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique	237 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient de dilatation linéaire	23.110 ⁻⁶ .K ⁻¹
Résistivité électrique	26.54810 ⁻⁹ Ω.m
Module d'élasticité longitudinale	69,000 MPa

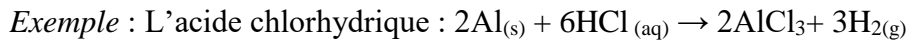
*Il s'agit de la valeur généralement acceptée pour la densité d'un métal pur à 99,65 % et 99,99 %.

I.1.2. Propriétés chimiques

En solution, l'Al se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al⁺³. Bien que l'Al soit l'un des métaux commerciaux les moins nobles, il est remarquablement stable dans de nombreux environnements oxydants. Au contact de l'oxygène, l'Al forme un film d'oxyde appelée oxyde d'Al. Cette couche protège efficacement l'Al contre la corrosion. Il s'oxyde lentement à froid et rapidement à chaud pour former l'alumine Al₂O₃ [3].

- *Réaction avec l'air* : L'Al ne réagit pas avec l'air car sa surface est recouverte d'une fine couche d'oxyde qui le protège contre les attaques par le milieu environnant. Cependant, dans le cas où la couche d'oxyde est endommagée et le métal d'Al est exposé, il réagit à nouveau avec l'air en formant ainsi une couche d'oxyde [7].

- *Réaction avec les acides* : L'Al réagit facilement avec les acides minéraux pour former des solutions contenant l'ion Al(III) avec libération d'hydrogène gazeux (H₂) :



Dans le cas de l'acide sulfurique concentré et chaud, il réagit agressivement avec lui. En contact avec l'acide nitrique, il réagit passivement en formant une couche protectrice d'oxyde sur sa surface d'oxyde d'Al, mais en enlevant cette couche. La réaction peut se poursuivre en chauffant, formant du nitrate d'Al, et des gaz sont libérés, selon la concentration d'acide (dilué ou concentré) [7].

- *Réaction avec les alcalis* : L'Al réagit avec les alcalis pour former des aluminates avec la libération d'hydrogène gazeux (H₂). L'électronégativité comparable de l'oxygène et de l'Al permet à l'Al de former des liaisons covalentes avec l'oxygène. Cela peut être considéré comme une raison importante de la formation d'aluminates. Par exemple, l'Al réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium concentrée chaude pour produire une solution incolore de tétrahydroxoaluminate de sodium avec le dégagement d'hydrogène gazeux [8]

I.1.3. Propriétés mécaniques

Puisque l'Al pur est un matériau faible et peu résistant pour les applications d'ingénierie structurelle, il est généralement renforcé par ajout de petites quantités d'éléments métalliques et par un traitement thermique ultérieur [6]. De plus, les propriétés mécaniques de l'Al dépendent de sa pureté et de type de traitement thermique [3]. Les propriétés mécaniques d'Al comme la résistance à la traction, limite d'élasticité, et élongation, dureté et résistance aux chocs dépendant de la température de l'essai [3, 5].

La figure I.1 présente la variation de la micro-dureté (HV) en fonction de la pureté de l'Al. On observe que la dureté augmente avec la diminution de la pureté d'Al, c'est-à-dire avec l'augmentation du pourcentage des ajouts métalliques pour former l'alliage d'Al.

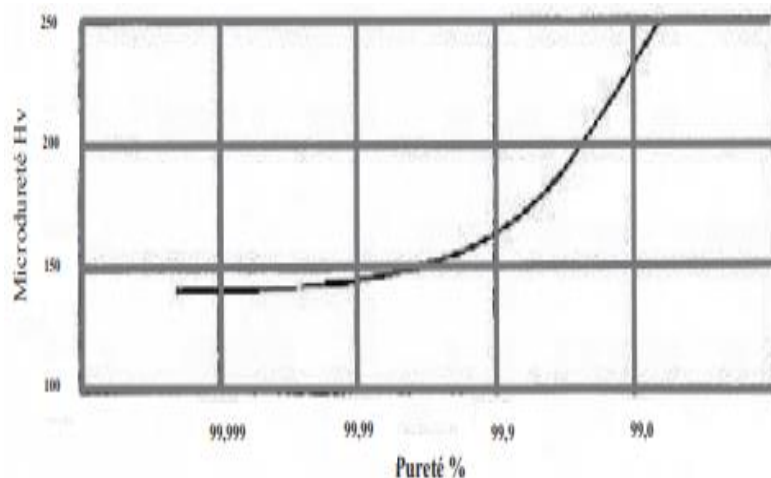


Figure I.1. Effet de la pureté sur la force et la dureté de l'aluminium non allié [3].

I.1.4. Les propriétés électriques

L'Al nu est un bon conducteur d'électricité. Il présente une résistivité électrique extrêmement faible à température ambiante pour une pureté 99,990 %Al de l'ordre de $2,65498 \times 10^{-8} \Omega.m$ [3].

I.1.5. Propriétés électrochimique

L'Al sous forme métallique (valence 0) passe en solution sous forme d'ion trivalent Al^{+3} en perdant trois électrons. Cette réaction est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents pour capter les électrons ainsi libérés. Dans les milieux aqueux habituels dont le pH est voisin de la neutralité comme l'eau douce, l'eau de mer, l'humidité de l'atmosphère, des considérations thermodynamiques montrent que les deux réactions possibles sont [6]:

- La réduction de l'oxygène dissous : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- La réduction des protons H^+ en milieu acide : $3 H^+ + 3e^- \rightarrow 3/2H_2\uparrow$

Comme tous les métaux passifs, l'Al se recouvre spontanément, en milieu oxydant (oxygène, eau) d'un film naturel continu et uniforme d'alumine (Al_2O_3) selon la réaction [8]:



L'énergie libérée élevée explique la très grande réactivité (affinité) de l'Al vis-à-vis de l'oxygène [8].

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

La Figure I.2 présente le diagramme d'équilibre tension–pH (dit diagramme de Pourbaix) dans l'eau à 25°C d'Al. Mr Pourbaix a eu l'idée de répertorier toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant avoir lieu entre un métal et l'eau et de définir les domaines de stabilité de chaque espèce chimique, en fonction du pH pour les réactions chimiques et du potentiel pour les réactions électrochimiques [9].

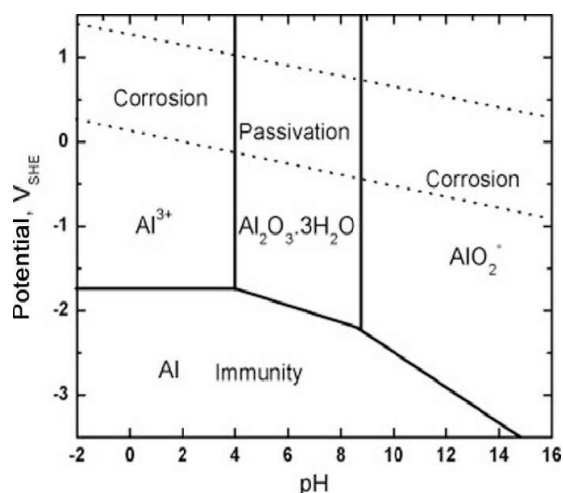
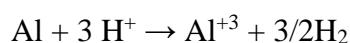


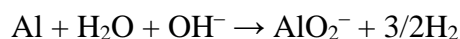
Figure I.2. Diagramme d'équilibre potentiel–pH du système Al/eau à 25 °C [9].

Le diagramme de Pourbaix de l'Al est constitué de 4 domaines correspondant à trois états distincts, dont trois sont dans le domaine de stabilité de l'eau (entre les deux lignes pointillées) [9] :

- Corrosion, s'il existe un produit de corrosion soluble. A $\text{pH} < 3,9$. En milieu acide, l'Al se dissout et forme des ions Al^{3+} selon la Réaction :

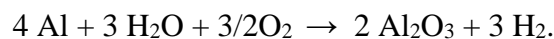


- Corrosion à $\text{pH} > 8,6$. En milieu alcalin, l'Al se dissout et forme des ions AlO_2^- selon la réaction:



- Passivation, si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble.

Pour des pH proches de la neutralité (entre 4,0 et 9,0), l'Al se recouvre d'une fine couche d'alumine de quelques nm d'épaisseur, dans laquelle l'oxyde d'Al se forme selon la réaction :



Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'Al. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température, présence des espèces ioniques) [9].

- **Immunité**, correspond aux conditions où le métal ne se corrode pas (la concentration des ions est $< 10^{-6}$ M) [9]. Cette zone correspond au domaine de stabilité de l'Al métallique.

I.2. Les alliages d'aluminium

Les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages d'Al dépendent de sa composition et de sa microstructure. L'ajout de certains éléments à l'Al pur améliore beaucoup ses propriétés et son utilité. C'est pourquoi la plupart des applications de l'Al utilisent des alliages contenant un ou plusieurs éléments ajoutés. Les principaux éléments d'alliage utilisés avec l'Al sont le : Cu, Mg, Si, Mn et le Zn. D'autres éléments sont également ajoutés en plus petites quantités pour affiner le grain et pour développer des propriétés spéciales [10, 11].

La quantité totale de ces éléments peut constituer jusqu'à 10% de la composition de l'alliage. Des éléments d'impureté sont également présents mais avec des pourcentages faibles [10]. Les principaux effets des éléments d'alliage sont les suivants [10]:

- Le magnésium (Mg) augmente la résistance grâce au renforcement de la solution solide et améliore l'aptitude à l'érouissage.
- Le manganèse (Mn) augmente la résistance grâce au renforcement de la solution solide et améliore l'aptitude à l'érouissage.
- Le cuivre (Cu) augmente considérablement la résistance, permet le durcissement par précipitation, réduit la résistance à la corrosion, la ductilité et la soudabilité.
- Le silicium (Si) augmente la résistance et la ductilité, en combinaison avec le magnésium, il produit un durcissement par précipitation.
- Le zinc (Zn) augmente considérablement la résistance, permet le durcissement par précipitation, peut provoquer une corrosion sous contrainte.
- Le fer (Fe) augmente la résistance de l'aluminium pur, il est généralement un élément résiduel.
- Le chrome (Cr) augmente la résistance à la corrosion sous contrainte.
- Le nickel (Ni) améliore la résistance à haute température.

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

- Le titane (Ti) est utilisé comme élément d'affinage du grain, en particulier dans les métaux d'apport.
- Le zirconium (Zr) est utilisé comme élément d'affinage du grain, en particulier dans les métaux d'apport.
- Le lithium (Li) augmente considérablement la résistance et le module de Young, assure un durcissement par précipitation, diminue la densité.
- Le plomb (Pb) et le bismuth (Bi) favorisent la formation de copeaux dans les alliages à usinage libre.

La classification des alliages d'Al s'effectue généralement selon les normes de "Aluminium Association des Etats-Unis"[2]. Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries, où le premier chiffre correspond à la famille d'alliage et au (x) principal (aux) élément(s) d'alliage [2, 10].

Tableau I.2. Série d'alliages de corroyage [10].

Élément(s) d'alliage	Série d'alliages
Aucun (aluminium 99% et plus)	1xxx
Cuivre (Cu)	2xxx
Manganèse (Mn)	3xxx
Silicium (Si)	4xxx
Magnésium (Mg)	5xxx
Magnésium et silicium (Mg-Si)	6xxx
Zinc (Zn)	7xxx
Autres éléments	8xxx

Une lettre, généralement A, placée après les quatre chiffres indique que l'alliage est une qualité régionale ; par exemple, AA1050A est la qualité européenne de AA1050.

Le premier chiffre indique le groupe auquel appartient l'Al ou l'alliage [10]:

- le chiffre 1: concerne l'aluminium pur dont le titre est supérieur à 99,00 %,
- les chiffres 2 à 8: concernent les alliages et identifient la nature de l'élément principal d'addition ainsi que le groupe auquel appartient l'alliage.

Exemples :

- La pureté de l'alliage dans les alliages de la série 1XXX :

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

Al 1050 = 99,5%, Al 1070 = 99,7 %, Al 1100 = 99 % Al

- Le second chiffre correspond aux variantes de l'alliage de base, brevetées pour des applications particulières, exemple : 7175, 7475 variantes du 7075.

Tableau I.3. Les applications des différents alliages aluminium [10].

Les alliages d'Al	Applications
Aluminium pur	Les industries électriques et chimiques.
Série 2000(Al-Cu)	Industrie aéronautique.
Série 3000(Al-Mn)	Application architecturale et diverse produits. (Emballage, manipulation des aliments équipement, fûts et réservoirs de produits chimiques...)
Série 4000(Al-Si)	Métaux de remplissage, culasses, blocs moteurs, corps de soupapes, à des fins architecturales
Série 5000(Al-Mg)	Revêtement, coques et superstructures de navires, éléments structurels navires et réservoirs, véhicules, matériel roulant, à des fins architecturales
Série 6000(Al-Si-Mg)	Éléments structurels à haute résistance, véhicules, matériel roulant, marine applications de tuyauterie et de canalisation, applications architecturales
Série 7000(Al-Mg-Zn)	Éléments structurels à haute résistance, pièces forgées pour l'aéronautique de forte section, pontages militaires, plaques de blindage, véhicules utilitaires lourds et matériel roulant

I.3. La corrosion des métaux

I.3.1. Généralités

La corrosion des matériaux est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Cette interaction est généralement de nature électrochimique. Dans la phase aqueuse, qui est généralement une solution, on peut trouver les espèces suivantes [12]:

- des ions positifs (cations) et des ions négatifs (anions),
- des molécules neutres comme l'eau et divers composés non dissociés.

Chapitre I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

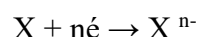
D'une manière générale, la corrosion d'un métal est le résultat de deux réactions simultanées qui sont en équilibre électrique [12]:

- L'oxydation du métal, qui se traduit par une perte d'électrons, selon la réaction fondamentale :



Il en résulte un courant anodique I_a qui circule dans le sens métal \rightarrow solution

- La réduction d'un ion, présent dans la solution aqueuse, selon la réaction suivante :



Elle se traduit par un courant cathodique I_c qui circule dans le sens solution \rightarrow métal

Selon la théorie de potentiel mixte, les réactions d'oxydation et de réduction se déroulent sur des sites distincts (anodique et cathodique) de la surface du métal.

Dans les conditions de corrosion naturelle, c'est-à-dire sans source externe de courant électrique, le système formé par le métal et la solution aqueuse constitue un circuit électrique ouvert. Aucun courant ne peut être transporté du métal vers la solution et vice versa.

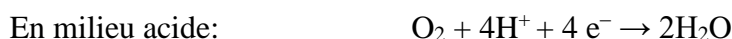
En termes simplifiés, l'oxydation de l'aluminium dans l'eau se déroule selon l'équation:



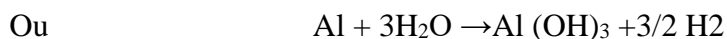
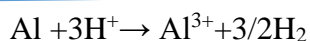
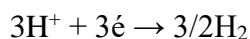
L'Al métallique, au degré d'oxydation 0, se met en solution sous forme de cation trivalent Al^{3+} en perdant trois électrons. Cette réaction est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents dans la solution, qui capturent les électrons libérés. Dans les milieux aqueux courants dont le pH est proche de la neutralité comme l'eau douce, l'eau de mer et l'humidité, de point thermodynamique les seules réactions de réduction possibles sont [6, 12] :

* Réduction des protons H^+ : $3H^+ + 3e^{-} \rightarrow 3/2H_2$

* Réduction de l'oxygène dissous dans l'eau :



Globalement, la corrosion de l'Al en milieu aqueux est la somme de deux réactions électrochimiques, l'oxydation et la réduction :



La corrosion de l'Al entraîne la formation d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme de gel blanc.

I.3.2. Les différents types de corrosion

Différents types de corrosion, plus ou moins visibles à l'œil nu, peuvent se produire sur l'Al, comme la corrosion uniforme (généralisée) ou localisée [12]. Le type de corrosion prédominant va dépendre d'un certain nombre de facteurs intrinsèques au métal, au milieu et aux conditions d'utilisation. Il n'existe pas de forme de corrosion spécifique à l'Al et à ses alliages [13].

I.3.2.1. La corrosion uniforme

Ce type de corrosion se traduit par une diminution uniforme et continue de l'épaisseur sur toute la surface du métal [12]. Dans le cas de l'Al, ce type de corrosion est surtout observé dans des milieux très acides ou alcalins.

I.3.2.2. La corrosion localisée

La corrosion est dit localisée lorsqu'elle se concentre «préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif» [11]. Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et que la perte de masse n'est pas toujours appréciable [12, 13].

Ainsi, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [12]:

- 1. La corrosion par piqûres** : La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle produit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.
- 2- La corrosion caverneuse**: Cette forme de corrosion extrêmement répandue présente de très grandes similitudes avec la corrosion par piqûres qui est parfois considérée comme en

étant une variante (l'inclusion pouvant constituer une microcrevasse). Elle est en effet souvent favorisée par la présence d'halogénures (surtout Cl^-). Elle s'observe lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

- 3- La corrosion galvanique : La corrosion galvanique (appelée aussi corrosion bimétallique) est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Le cas le plus fréquemment rencontré est constitué par l'assemblage de deux matériaux dont les potentiels de corrosion sont différents dans le milieu considéré.
- 4- La corrosion inter-granulaire: Comme son nom l'indique, cette corrosion se manifeste par une attaque préférentielle aux joints de grains du métal. Elle est généralement liée à une modification locale de la composition (teneur différente en éléments d'alliage, précipités...).
- 5- La corrosion sous contrainte : C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La fissuration par corrosion sous contrainte est une forme de corrosion structurellement sensible, car la rupture peut se produire soudainement sans signes avant-coureurs.
6. La corrosion érosion : est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide. Cette forme de corrosion implique un accroissement de la vitesse de détérioration, en raison du mouvement relatif du fluide et de la surface métallique exposée.
7. La corrosion sélective : est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
8. La corrosion par fatigue : est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

I.4. Objectif du travail

L'objectif principal de la présente étude est de contrôler l'effet des acides sur le comportement électrochimique de l'aluminium pur et ses alliages. Pour réaliser ce travail plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour tirer des conclusions très fiables.

Chapitre II.

Partie expérimentale

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits chimiques utilisés

Les divers produits chimiques utilisés et leur provenance sont:

- Acide chlorhydrique (37%) Anal Normapur
- Acide sulfurique (96 %), Sigma-Aldrich.
- Acide Nitrique (60%), Chominova.
- Acide phosphorique (85%), Biochem.
- Acide oxalique (99.5%), Biochem.
- Acide citrique (99.5%), Biochem.

L'eau distillée est utilisée pour préparer les différentes solutions.

II.2 Mode de préparation d'électrode de travail

Le comportement électrochimique d'un matériau d'électrode dépend fortement de sa composition et de l'état de sa surface. L'objectif de cette opération est d'éliminer tous les impuretés et de planifier la surface pour obtenir une surface active et lisse. Au cours du présent travail, la surface a subi un traitement spéciale basé sur le polissage mécanique de surface d'électrode à l'aide de papier abrasif à différentes granulométries (800, 2000, 3000) pour rendre la surface lisse en supprimant les aspérités et les impuretés, afin d'obtenir une surface reproductible au cours de toutes les expériences. Entre chaque deux étape de polissage un rinçage abondant est effectué avec de l'eau distillée.

II.3. Matériels utilisés et montage électrique

II.3.1. Montage électrochimique

Le montage utilisé est constitué d'un potentiostat/galvanostat (de type « Metrohm Autolab B.V PGSTAT302N) liée à un ordinateur pour l'enregistrement des courbes et le traitement des

Chapitre II. Partie expérimentale

résultats (Fig. II.1a). La cellule électrochimique à trois électrodes est représentée sur la Figure II.1b.



(a) Chaîne Auto-Lab



(b) Cellule Electrochimique

Figure II.1. Schéma de matériels utilisés pour l'analyse électrochimique.

Le dispositif que nous avons utilisé au cours de cette étude est constitué d'une cellule à trois électrodes et d'une chaîne électrochimique (**Figure II.2**).

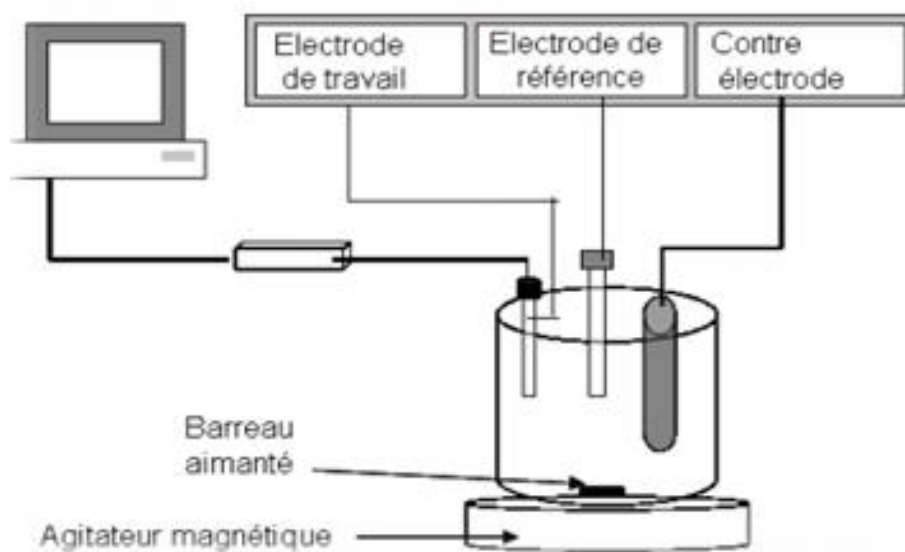


Figure II.2. Schéma du montage expérimental.

II.3.2. Cellule électrochimique

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est en verre de forme cylindrique de volume de 100 ml. Elle est munie d'un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'un couvercle avec cinq ouvertures permettant de disposer nos électrodes et de contrôler la température de la solution. Les éléments de travail sont :

- **Electrode de référence** : Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS) : Hg/ Hg₂Cl₂ /KCl (saturé) .
- **Electrode auxiliaire**: est en platine qui permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution.
- **Electrode de travail** : Au cours de cette étude, nous avons utilisé cinq électrodes de travail.

II.4. Techniques électrochimiques de caractérisations

II.4.1. Potentiel de circuit ouvert

Le potentiel de circuit ouvert est le potentiel établi au circuit ouvert entre l'électrode de travail et une électrode de référence placée dans l'électrolyte à proximité de l'électrode de travail. Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion qui est relié aux changements de l'interface/électrode [14,15].

II.4.2. La voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I (Figure II.3). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ correspondant aux phénomènes électrochimiques qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte dans le domaine de potentiel étudié [15].

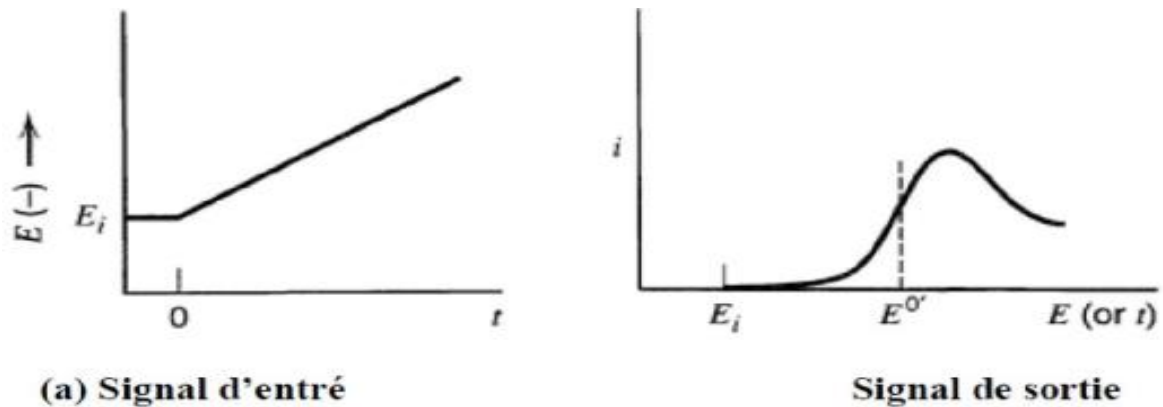


Figure II.3. Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire [15].

II.4.3. Approximation exponentielle (relation de Tafel)

Pour tracer les droites de Tafel, on commence par le traçage d'une courbe de polarisation ($I = f(E)$) dans un intervalle de potentiel bien choisi et avec une faible vitesse de balayage de potentiel [14]. Puis on transforme les résultats obtenus en échelle semi-logarithmique (droites de Tafel).

La méthode de Tafel sert à déterminer le courant et potentiel de corrosion d'un métal dans la solution. Pour des valeurs de surtensions élevées, positives ou négatives, l'un des termes de la relation de Butler-Volmer devient négligeable par rapport à l'autre. Deux cas limites peuvent être distingués [14, 15]:

- Pour des surtensions anodiques élevées on peut négliger le courant de la réaction de réduction (négligeable devant celui de la réaction d'oxydation), et donc:

$$I = I_a = I_0 \exp(\alpha n F \eta / RT)$$

Où se forme linéaire (loi de Tafel) :

$$\eta = a + b_a \log j$$

- Pour des surtensions cathodiques élevées et négatives, on peut négliger le courant anodique devant le courant cathodique; $I_a \ll I_c$

$$I = I_c = -I_0 \exp(\beta n F \eta / RT)$$

On trouve ainsi la loi de Tafel :

Chapitre II. Partie expérimentale

$$\eta = a' + b_c' \log (|j|)$$

La Figure II.4 présente l'allure des droites de Tafel. Cette représentation permet de déterminer les différents paramètres électrochimiques tel que : le courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes anodique (b_a) et cathodique (b_c) par l'intersection des droites anodique et cathodique du tracé de Tafel.

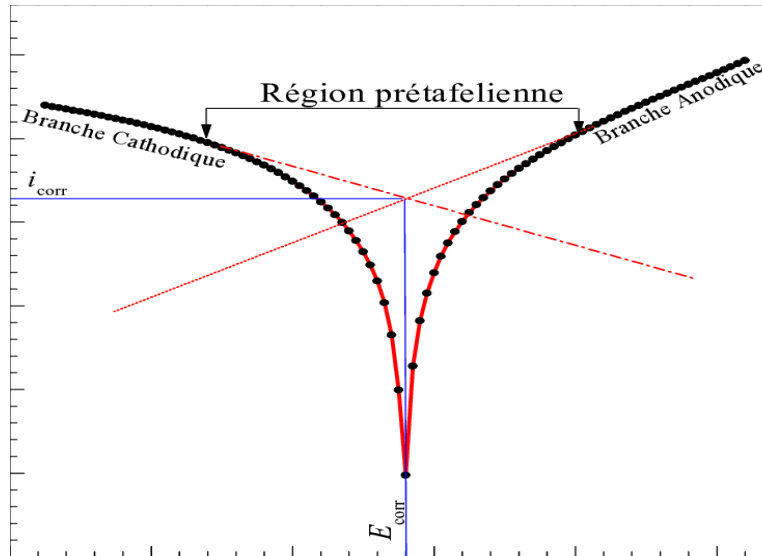


Figure II.4. Représentation graphique des droites de Tafel.

II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte (Figure II.5). Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode suite à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence (f) [15, 16]. Cette méthode est une technique puissante, non destructive, et instructive [16].



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

Chapitre II. Partie expérimentale

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système [16, 17] :

(a) Transfert de charge

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure II.6a) [16].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de transfert de charge de l'interface électrode/solution provoque la formation de double couche électrique qui est représenté par la capacité notée C_{dl} . Ainsi que le transfert caractérisé par une résistance de transfert de charges (R_{tr}).

(b) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière intervient, le circuit électrique se compose en plus de R_e , C_{dl} et R_{tr} d'un élément correspondant au transport de matière par diffusion W (impédance de Warburg). Le processus de transfert de charge se déroule en parallèle avec le transport de matière. (Figure II.6b).

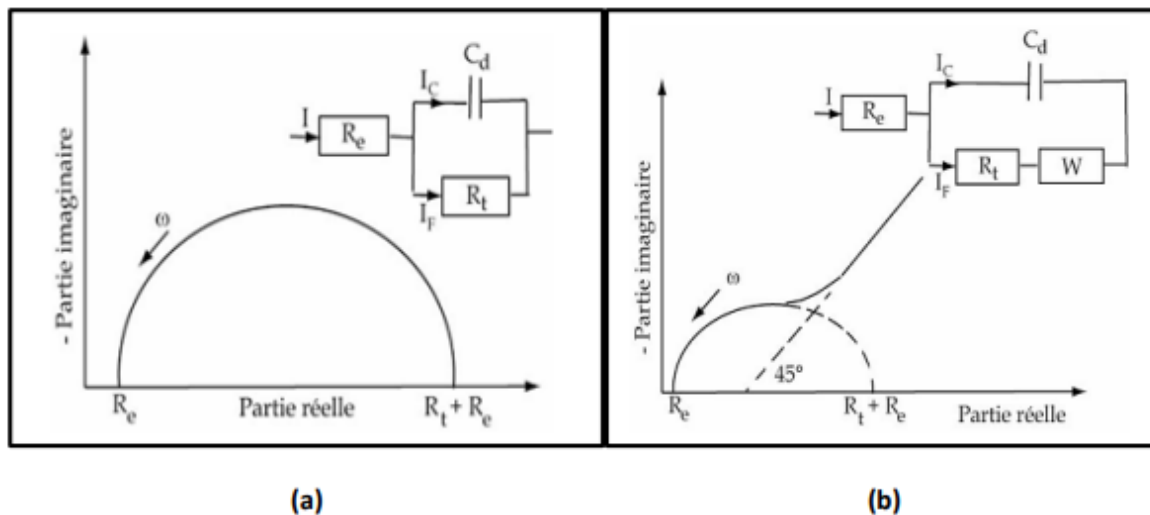


Figure II.6. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas : (a) d'un processus de transfert de charge et (b) d'un processus contrôlé par la diffusion à travers une couche infinie. Les circuits électriques équivalents pour chaque sont représentés également [17].

Chapitre III.
Résultats et discussions

Chapitre III. Résultats et discussions

L'objectif de notre travail est orienté vers l'étude de l'effet de différents acides sur le comportement électrochimique d'aluminium pur ainsi que ces alliages. Puisque les différents alliages contiennent du cuivre et de zinc, nous avons présenté également les résultats de ces deux dans les différents acides de concentration 0.1M à 25°C. Pour tirer des résultats bénéfiques, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées comme la mesure du potentiel à l'abandon (E_{OCP}), le traçage des courbes de polarisation de Tafel et l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique. Notons ici que les tracés de Tafel et les diagrammes d'impédance sont accomplis après deux heures d'immersion dans la solution électrolytique.

III.1. Comportement de l'Al pur dans différents acides

Les figures III.1-6 représentent le comportement électrochimique d'électrode d'aluminium pur en contact de différentes solutions d'acide de concentration 0.1M.

Il est clair que le potentiel à l'abandon de différentes électrodes se stabilise autour une valeur moyenne après un petit changement durant la première période d'immersion. Ceci peut être lié à la nature de l'interface électrode/solution électrolytique. De plus, l'ensemble des systèmes analysés présente une forme simple des tracés de Tafel.

Les digrammes de Nyquist présentent en générale une boucle où son diamètre dépend fortement de la nature de l'interface électrode/solution électrolytique. A titre d'exemple, le système Alpur/acide sulfurique est caractérisé par un diagramme de Nyquist avec un petit diamètre.

Chapitre III. Résultats et discussions

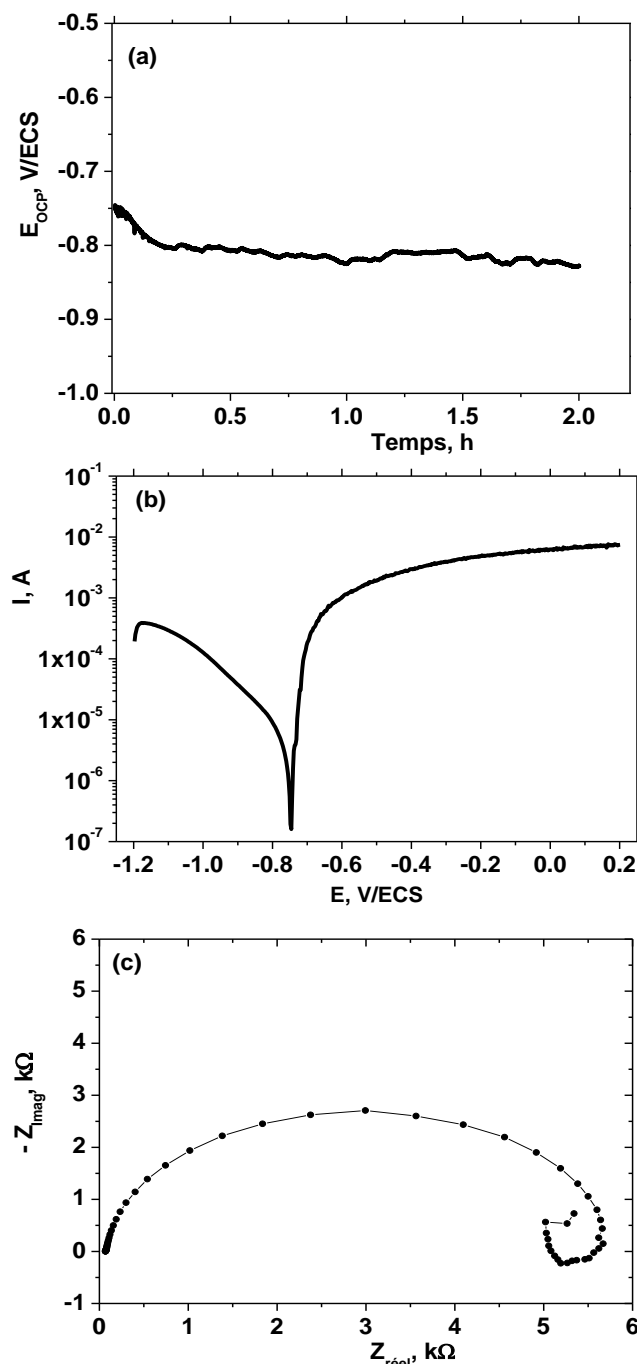


Figure III.1. Réponses électrochimiques d'électrode d'Alpur en contact d'acide chlorhydrique.

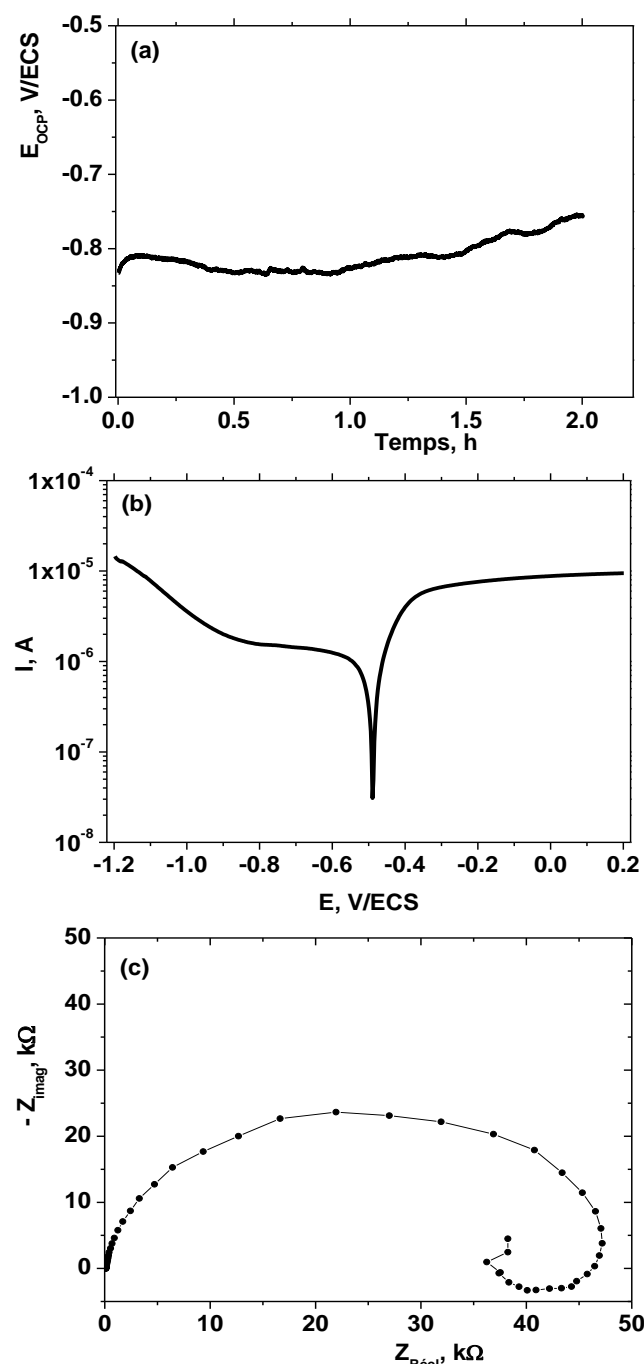


Figure III.2. Réponses électrochimiques d'électrode d'Alpur en contact d'acide oxalique.

Chapitre III. Résultats et discussions

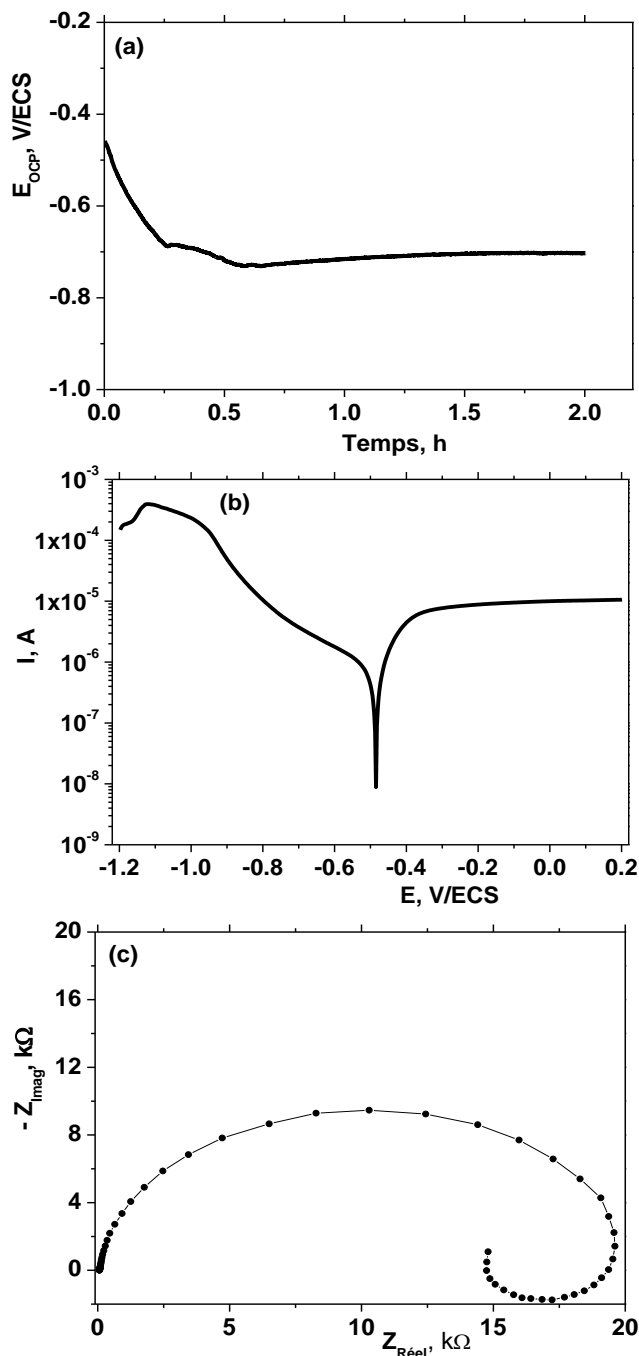


Figure III.3. Réponses électrochimiques d'électrode d'Alpur en contact d'acide nitrique.

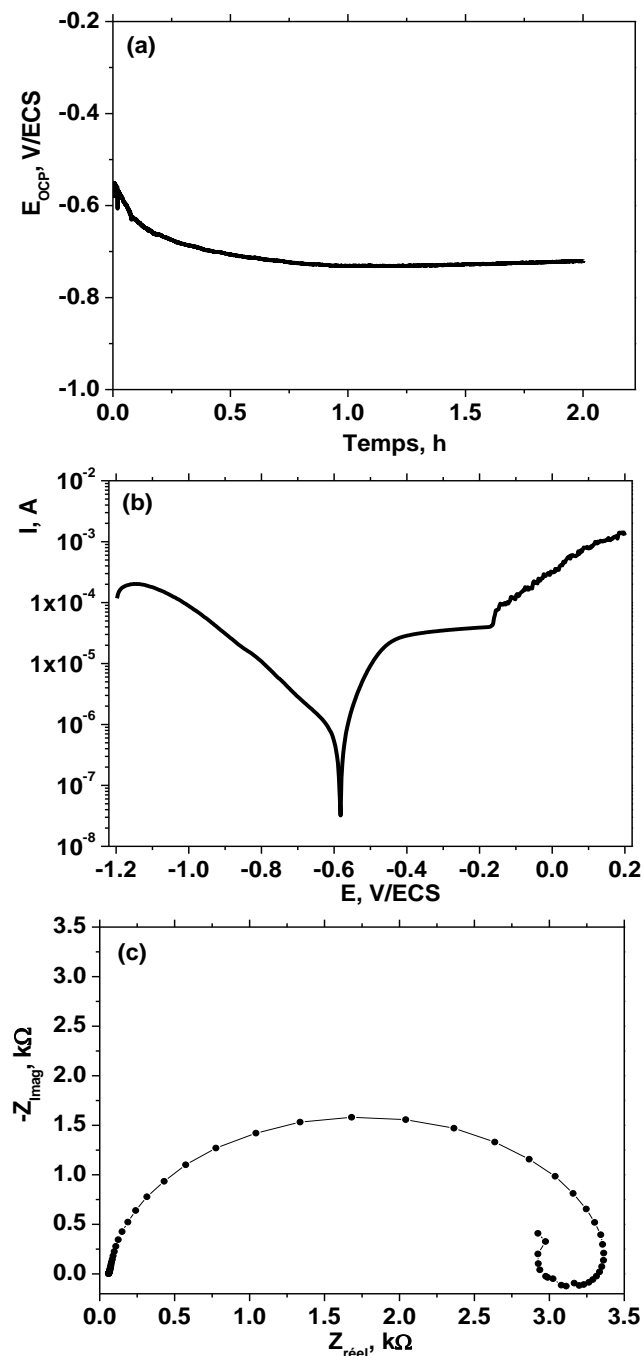


Figure III.4. Réponses électrochimiques d'électrode d'Alpur en contact d'acide sulfurique.

Chapitre III. Résultats et discussions

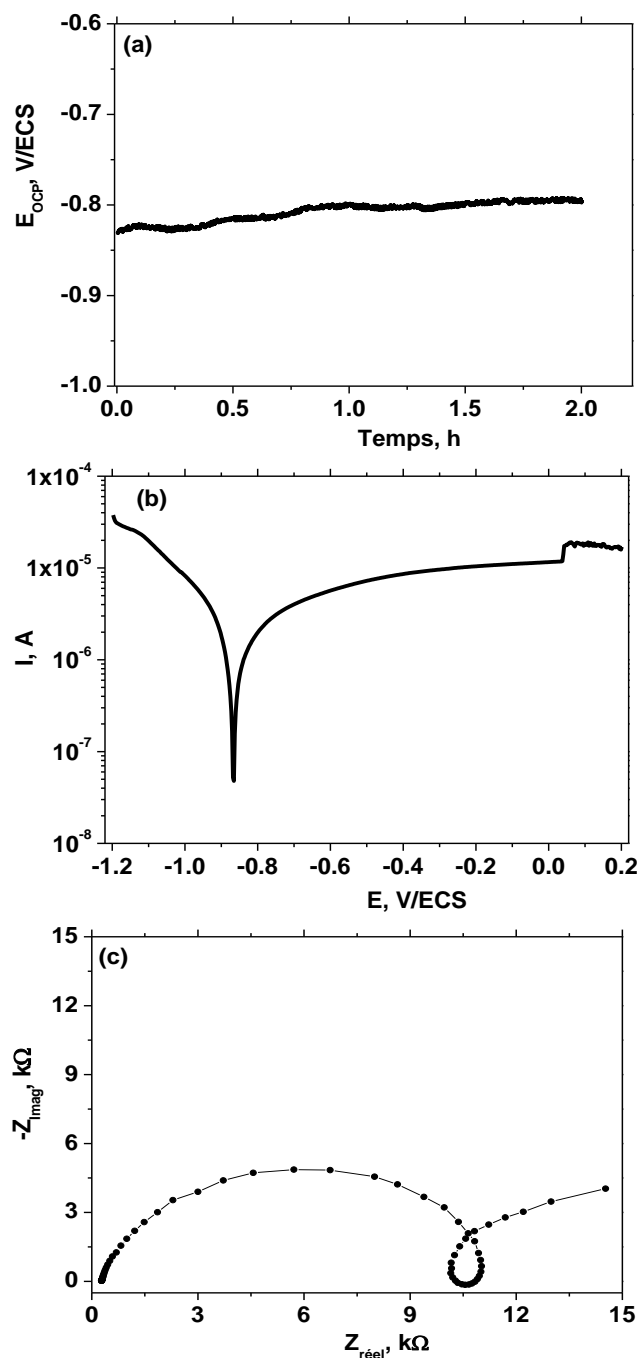


Figure III.5. Réponses électrochimiques d'électrode d'Alpur en contact d'acide phosphorique.

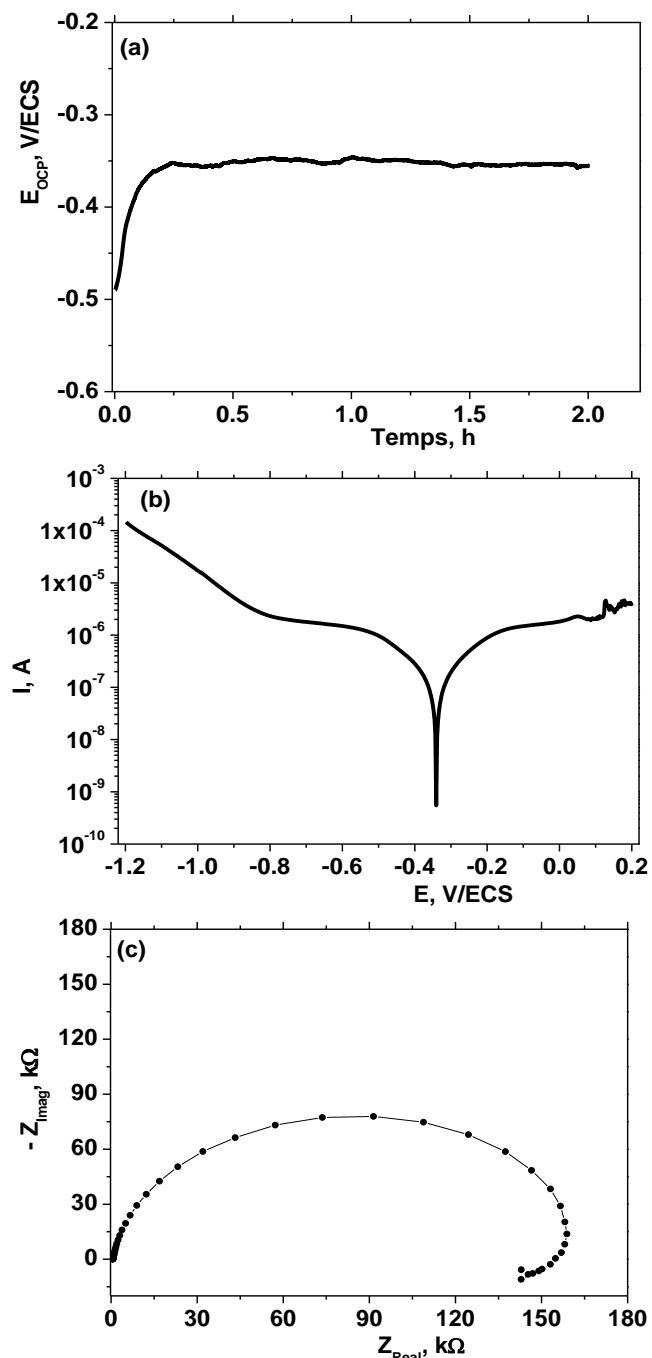


Figure III.6. Réponses électrochimiques d'électrode d'Alpur en contact d'acide citrique.

III.2. Comportement d'alliage d'aluminium-Fer dans différents acides

Les figures III.7-12 exposent la réponse électrochimique d'électrode Al-Fe en contact de différentes solutions d'acide.

Il est observable que les valeurs du potentiel à l'abandon de différents systèmes électrode/électrolyte varient durant la première période d'immersion puis elles se stabilisent autour une valeur moyenne caractérisant le système étudié.

De plus, l'ensemble des systèmes analysés présente une forme de Tafel claire à l'exception du système Al-Fe/acide oxalique qui présente une forme complexe. Les digrammes de Nyquist présentent en générale une boucle où son diamètre dépend fortement de la nature de l'interface électrode/solution d'acide.

Chapitre III. Résultats et discussions

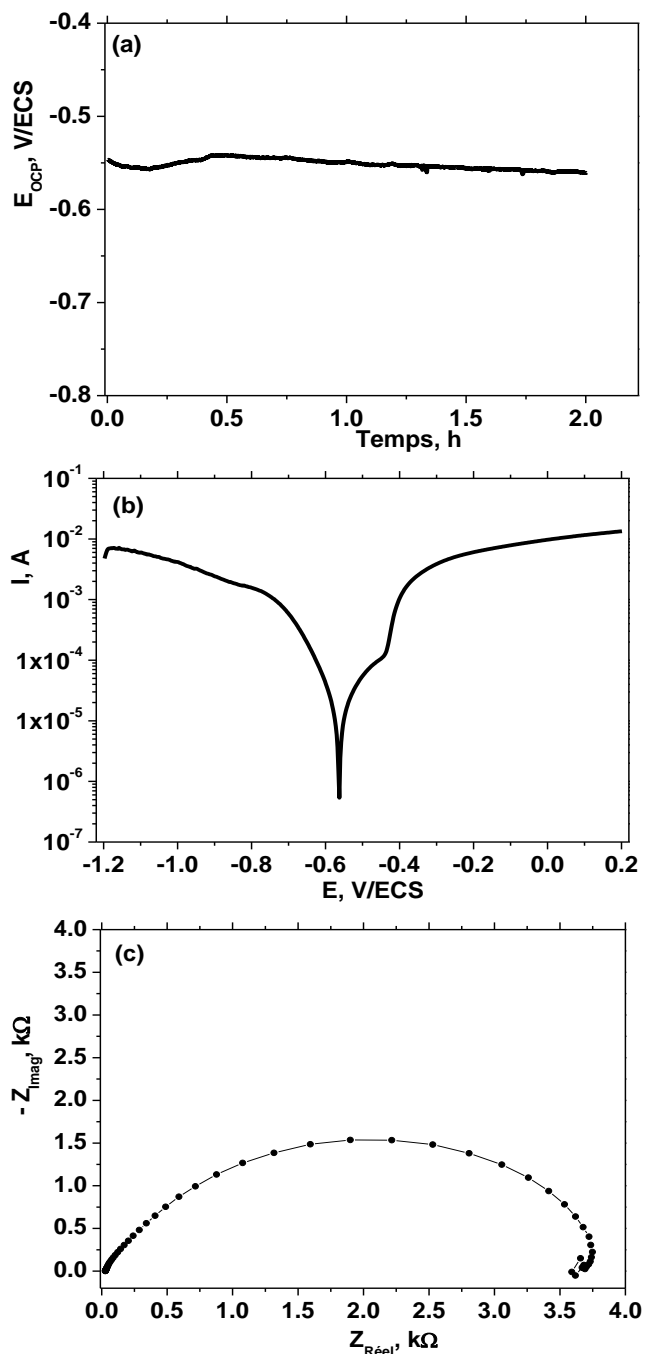


Figure III.7. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al-Fe en contact d'acide chlorhydrique.

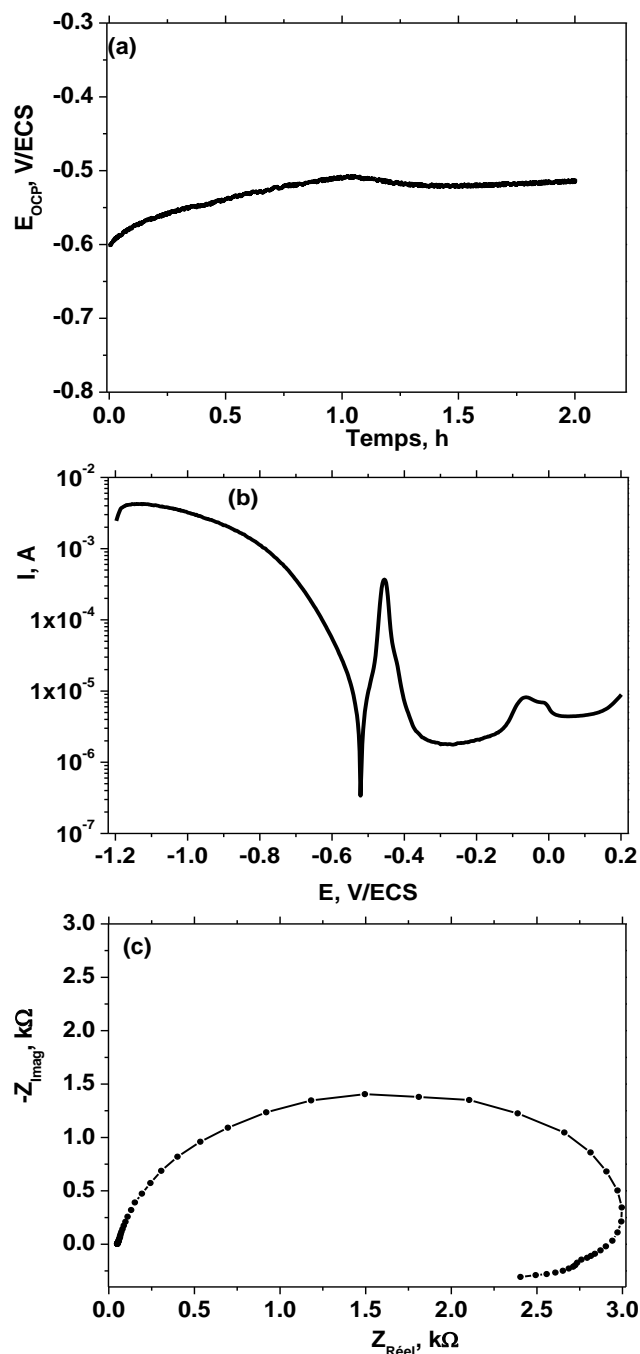


Figure III.8. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al-Fe en contact d'acide oxalique.

Chapitre III. Résultats et discussions

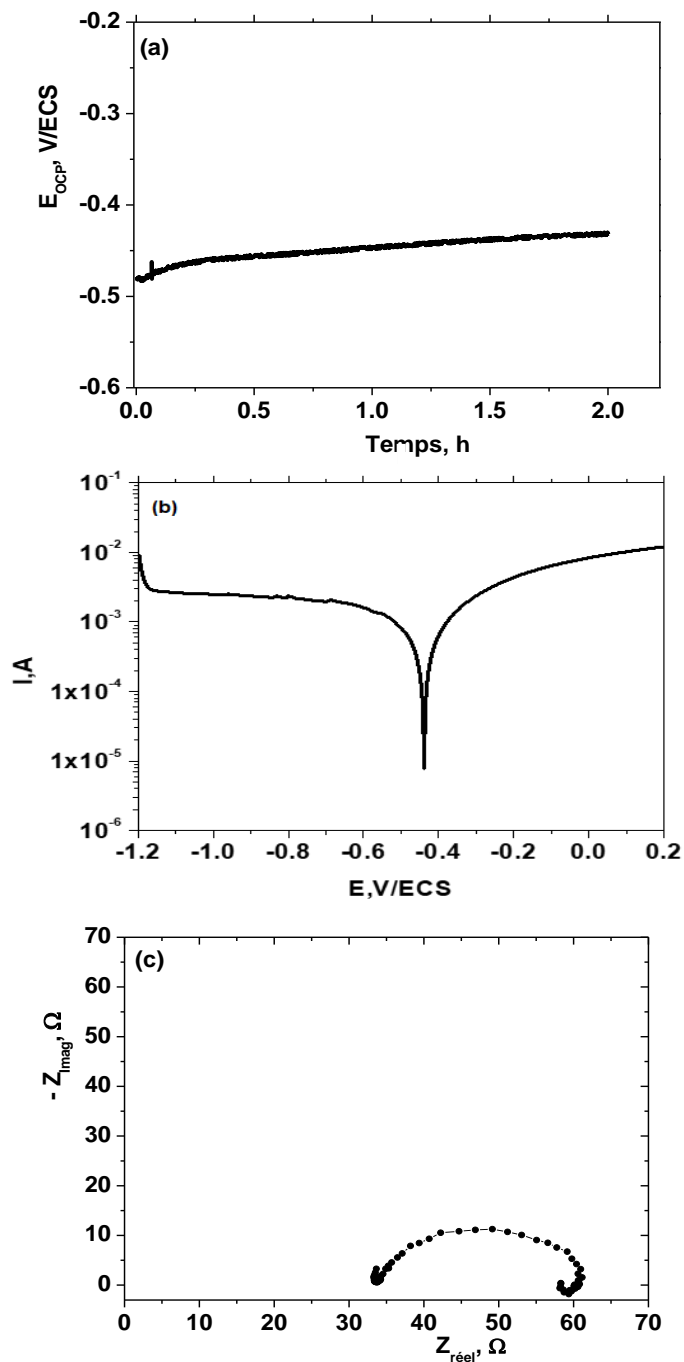


Figure III.9. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al-Fe en contact d'acide nitrique.

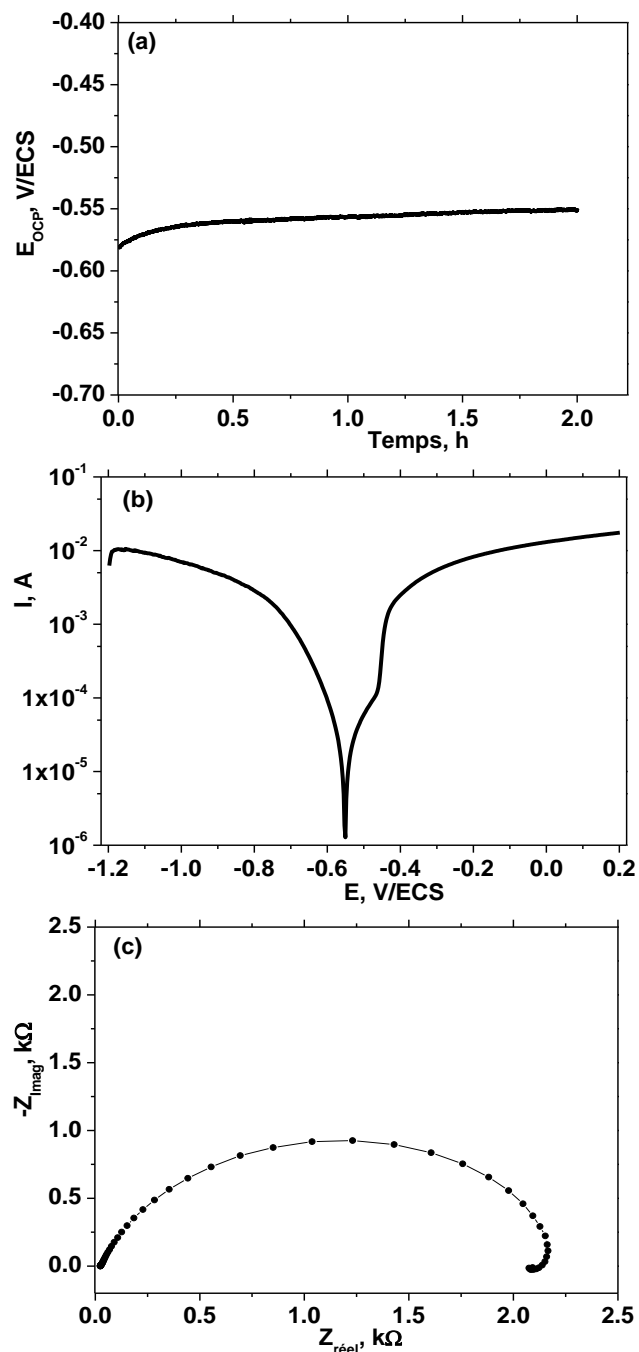


Figure III.10. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al-Fe en contact d'acide sulfurique

Chapitre III. Résultats et discussions

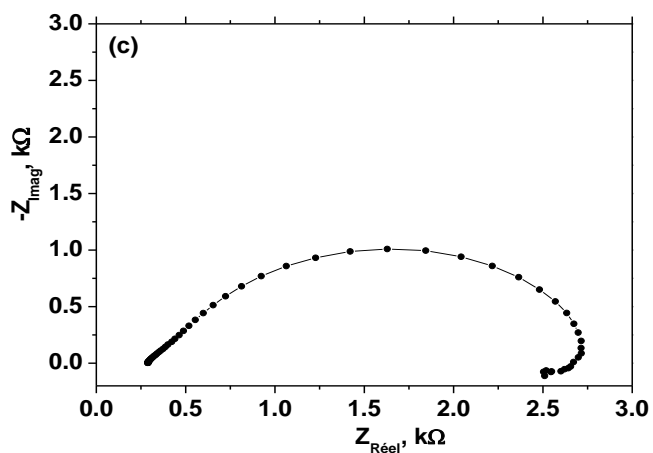
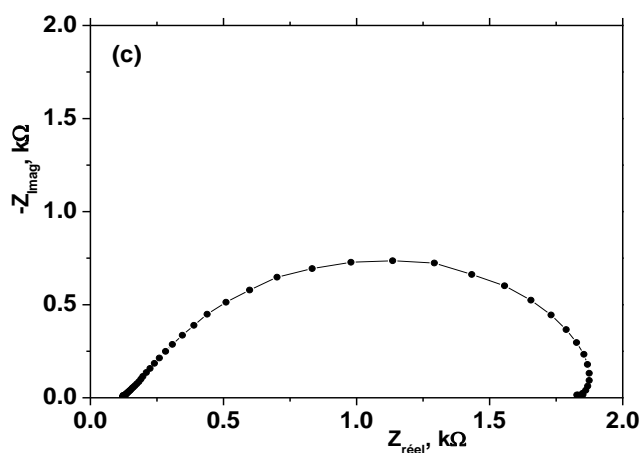
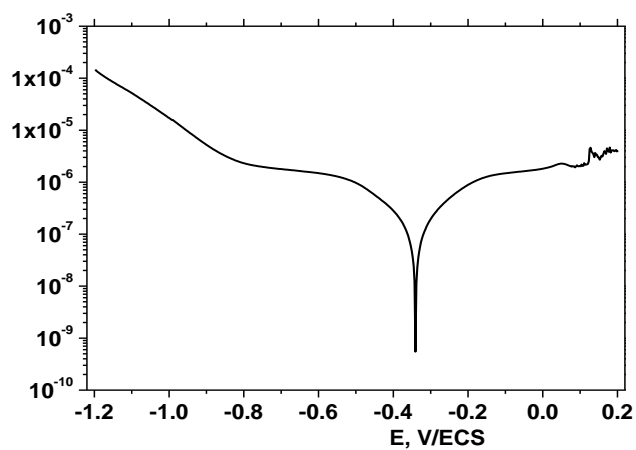
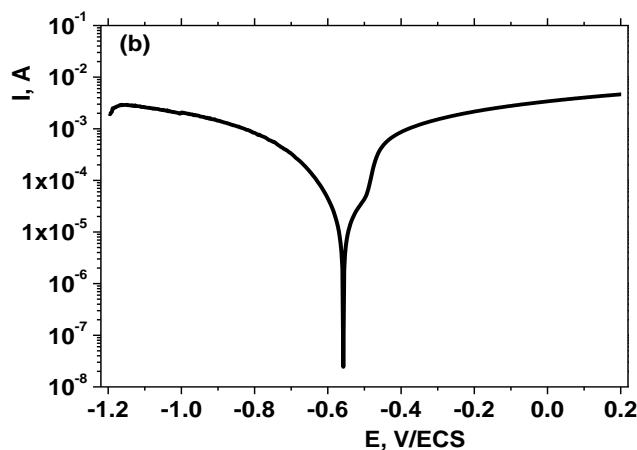
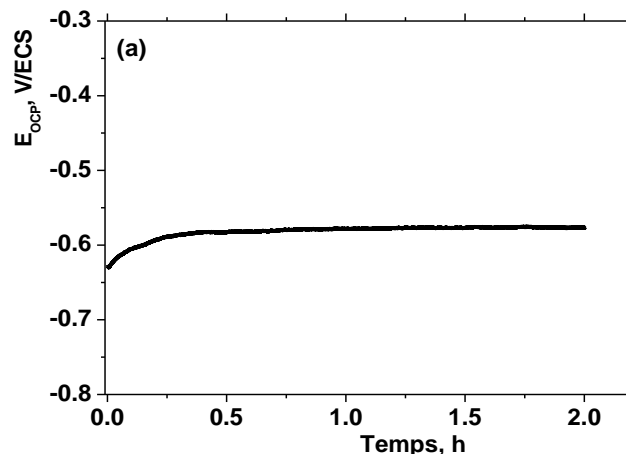
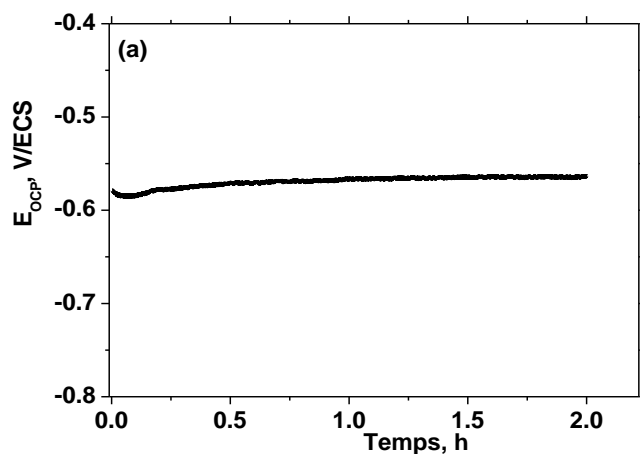


Figure III.11. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al-Fe en contact d'acide phosphorique

Figure III.12. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al-Fe en contact d'acide citrique

III.3. Comportement d'alliage Aluminium II dans différents acides

Les figures III.13-18 démontrent les réponses électrochimiques d'électrode Al6060 en contact avec les différentes solutions d'acide de concentration (0.1M).

Il est observable à partir de ces figures que les valeurs du potentiel à l'abandon de différents systèmes électrode/électrolyte varient durant la première période d'immersion puis elles se stabilisent autour une valeur moyenne caractérisant le système étudié.

De plus, l'ensemble des systèmes analysés présente une forme simple des tracés de Tafel avec des branches cathodiques et anodiques claire. Les digrammes de Nyquist présentent en générale une boucle où son diamètre dépend fortement de la nature de la solution d'acide.

Chapitre III. Résultats et discussions

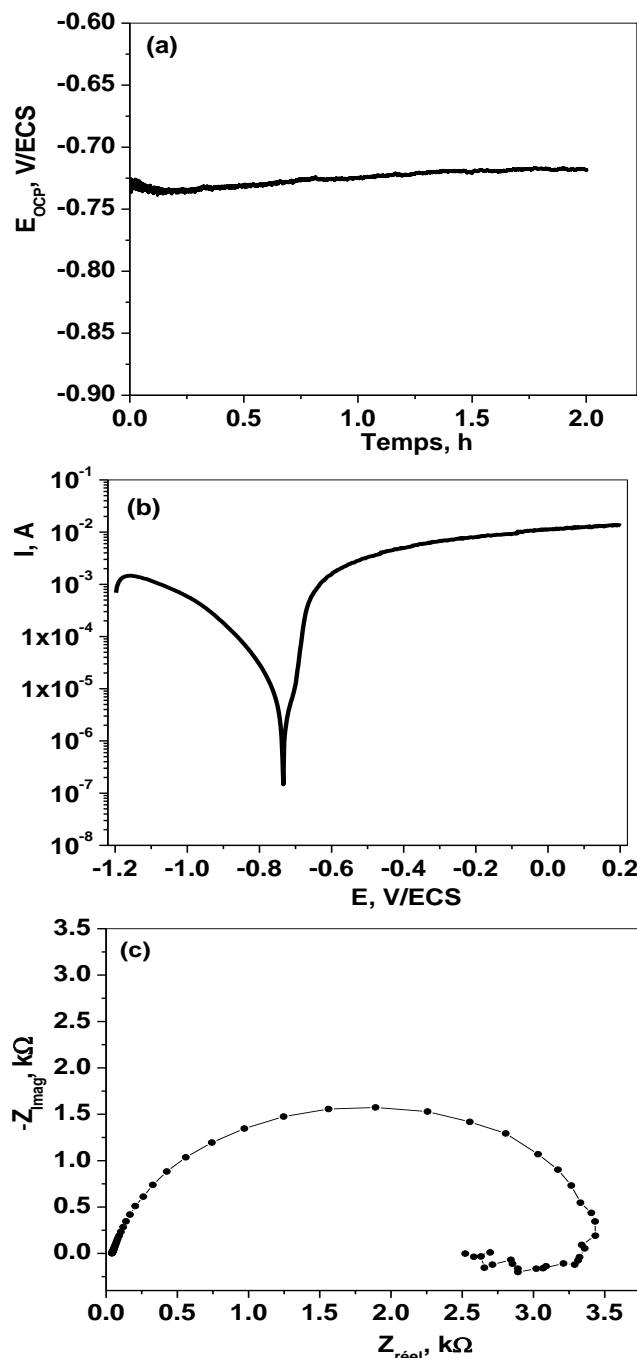


Figure III.13. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al6060 en contact d'acide chlorhydrique.

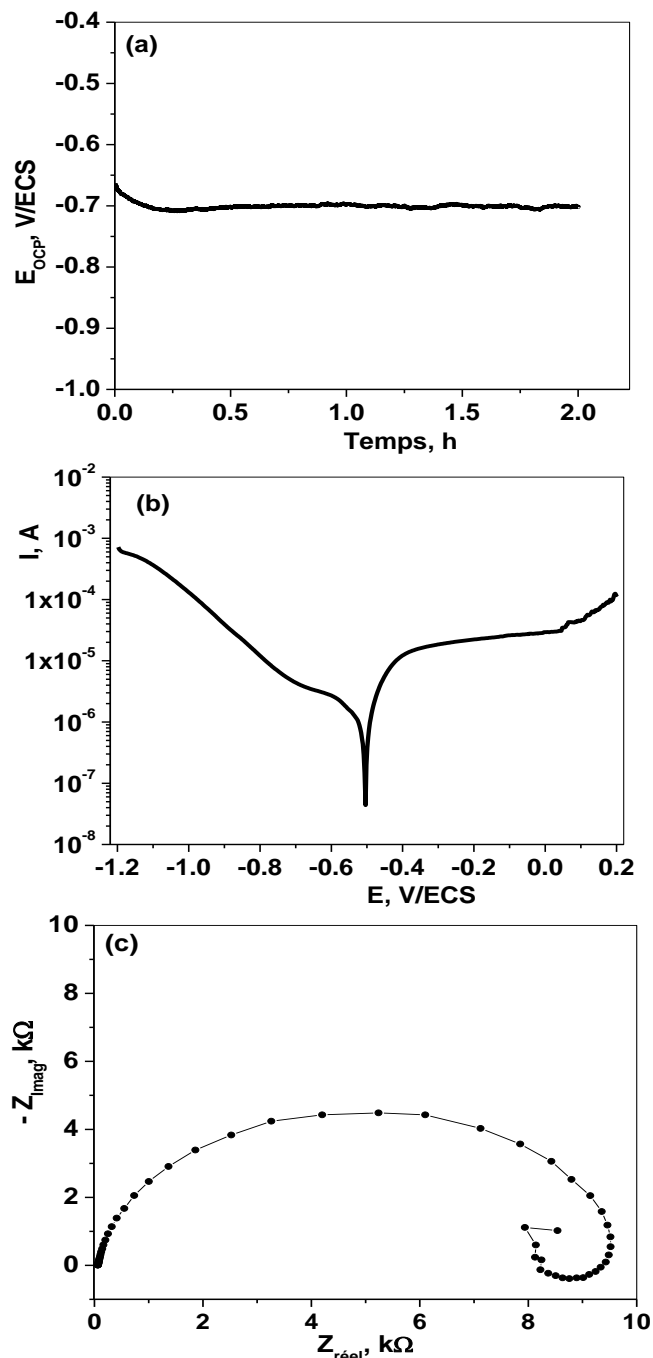


Figure III.14. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al6060 en contact d'acide oxalique.

Chapitre III. Résultats et discussions

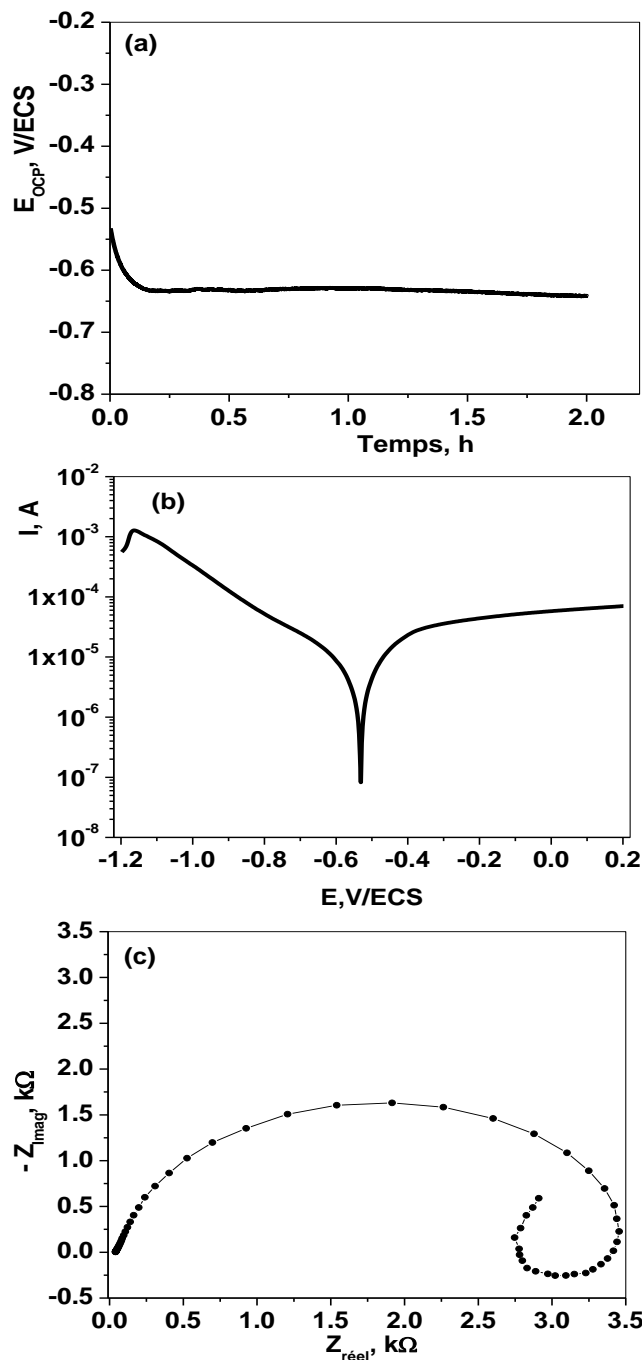


Figure III.15. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al6060 en contact d'acide nitrique.

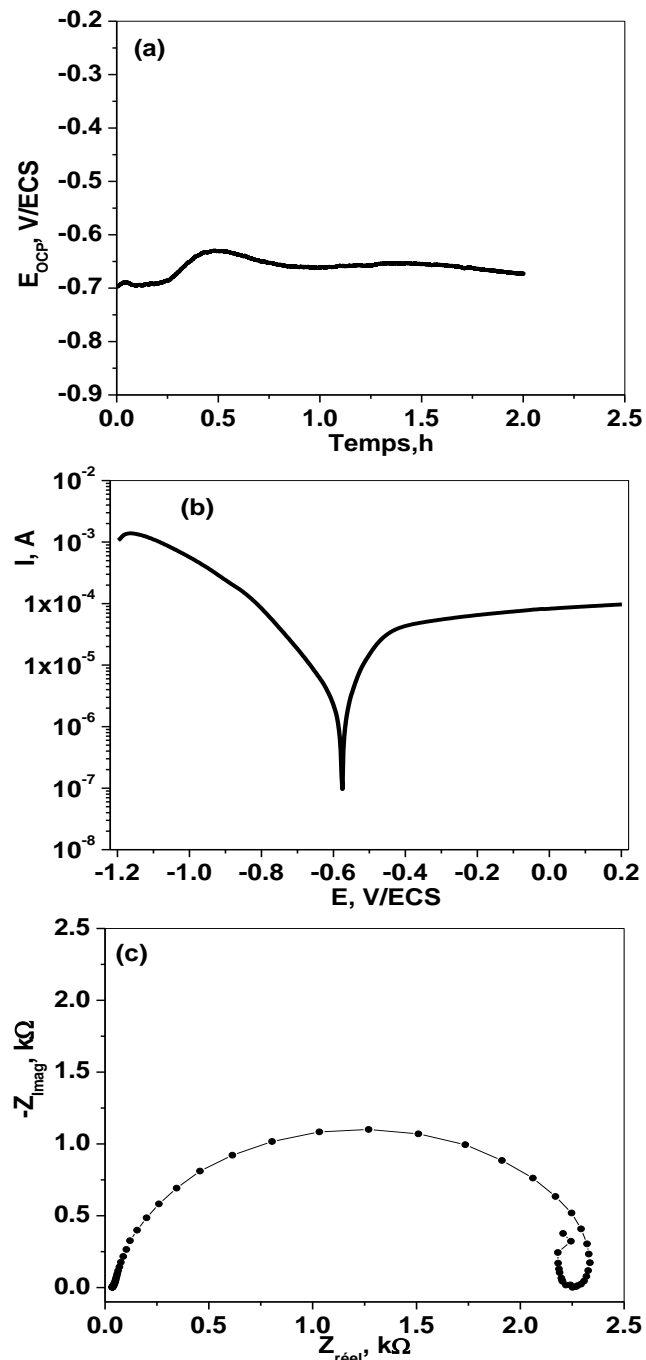


Figure III.16. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al6060 en contact d'acide sulfurique.

Chapitre III. Résultats et discussions

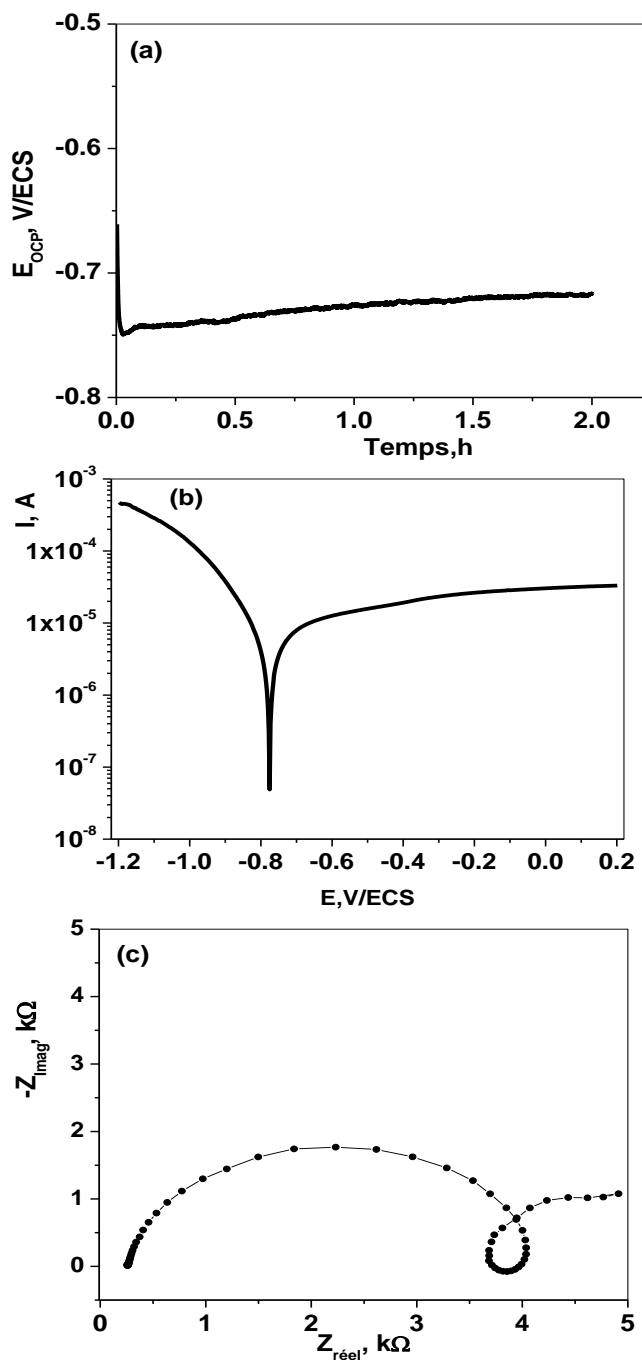


Figure III.17. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al6060 en contact d'acide phosphorique.

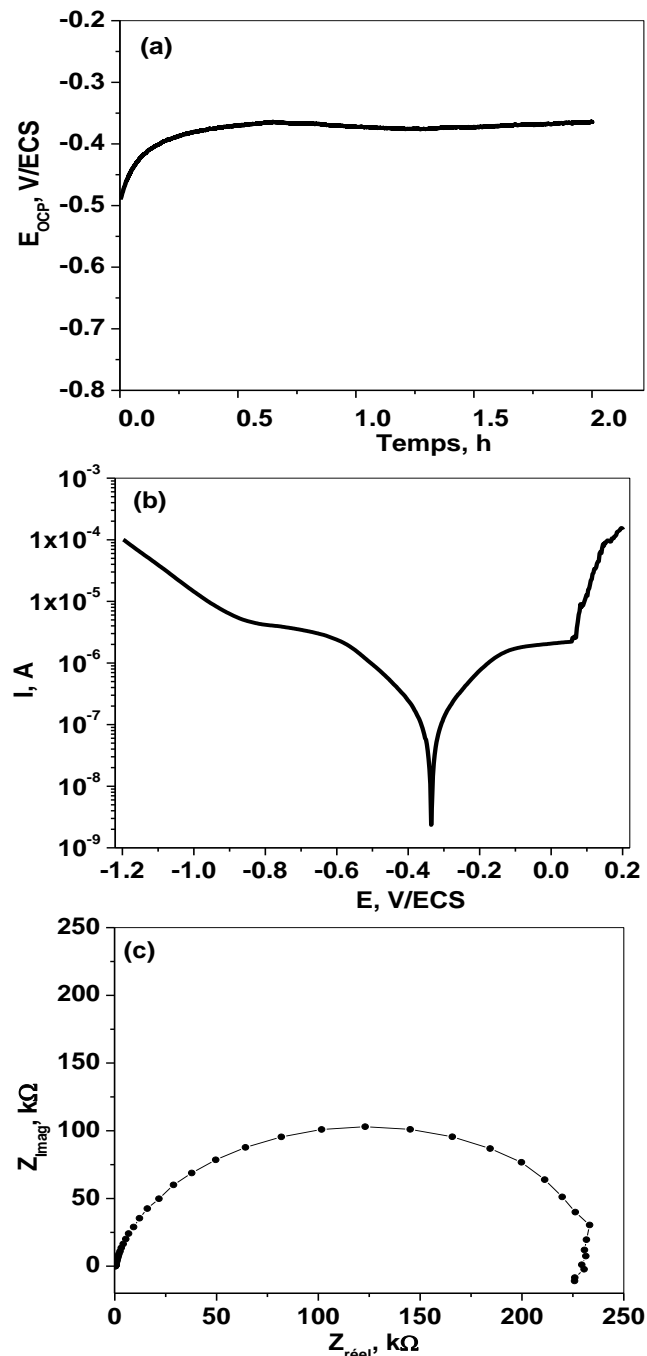


Figure III.18. Réponses électrochimiques d'électrode d'Al6060 en contact d'acide citrique.

III.4. Comportement de cuivre dans différents acides

Les figures III.19-24 représentent le comportement électrochimique d'électrode de cuivre en contact de différentes solutions d'acide (0.1M).

Il est clair que le potentiel à l'abandon de différentes électrodes décale au premier vers des valeurs négatives puis il se stabilise autour d'une valeur moyenne. Ceci est lié à la nature de l'interface électrode/solution électrolytique. De plus, l'ensemble des systèmes analysés présente une forme simple de Tafel avec des branches anodiques et cathodiques très claire.

Les digrammes de Nyquist présentent différent tendance due à la nature de l'interface électrode/solution électrolytique.

Chapitre III. Résultats et discussions

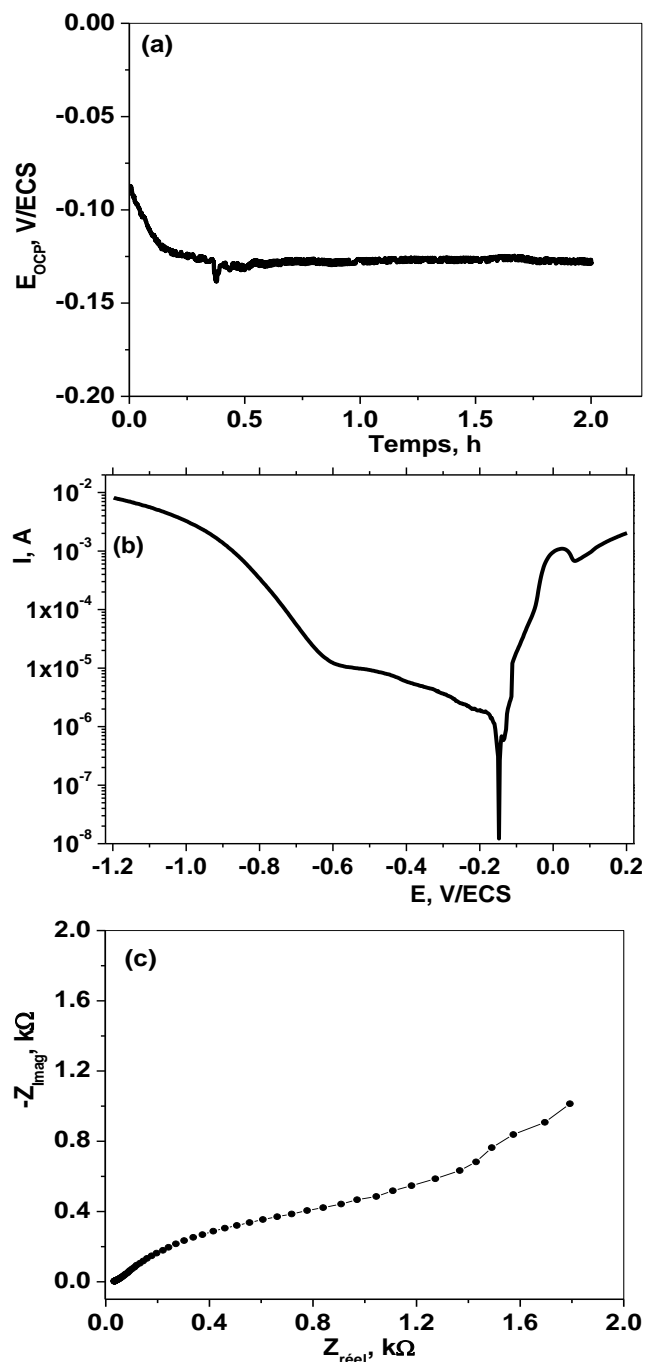


Figure III.19. Réponses électrochimiques d'électrode de cuivre en contact d'acide chlorhydrique.

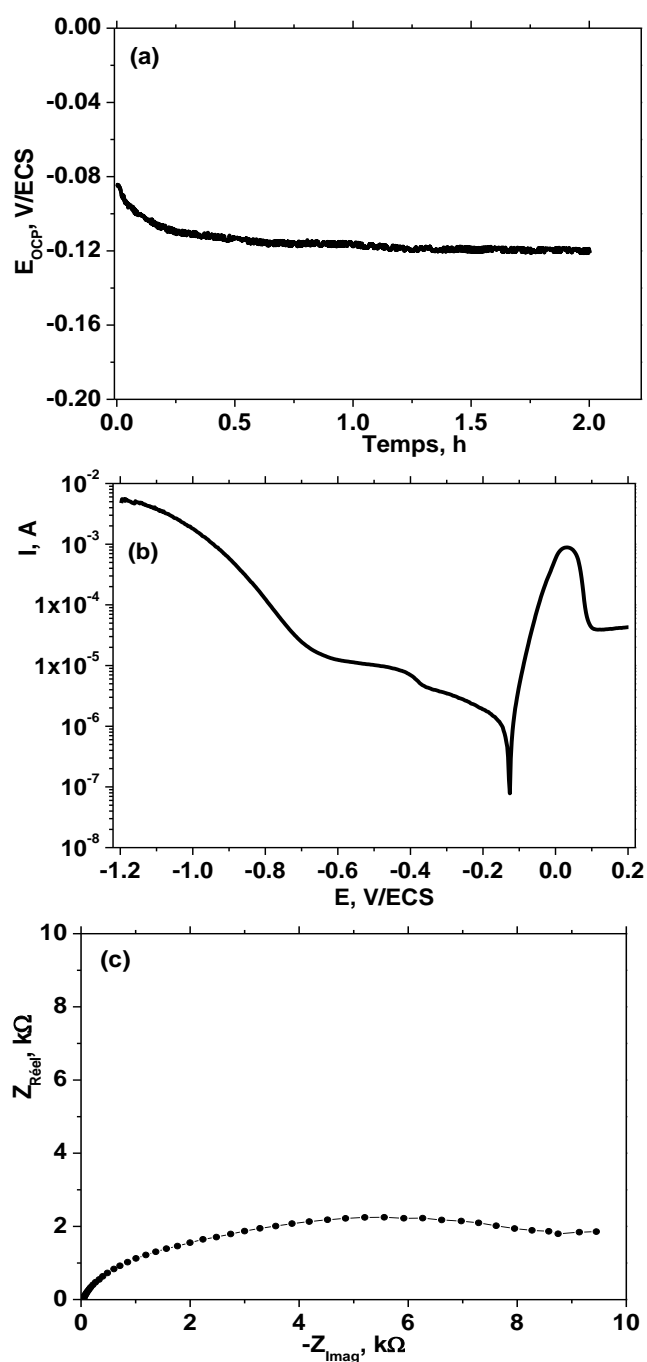


Figure III.20. Réponses électrochimiques d'électrode de cuivre en contact d'acide oxalique.

Chapitre III. Résultats et discussions

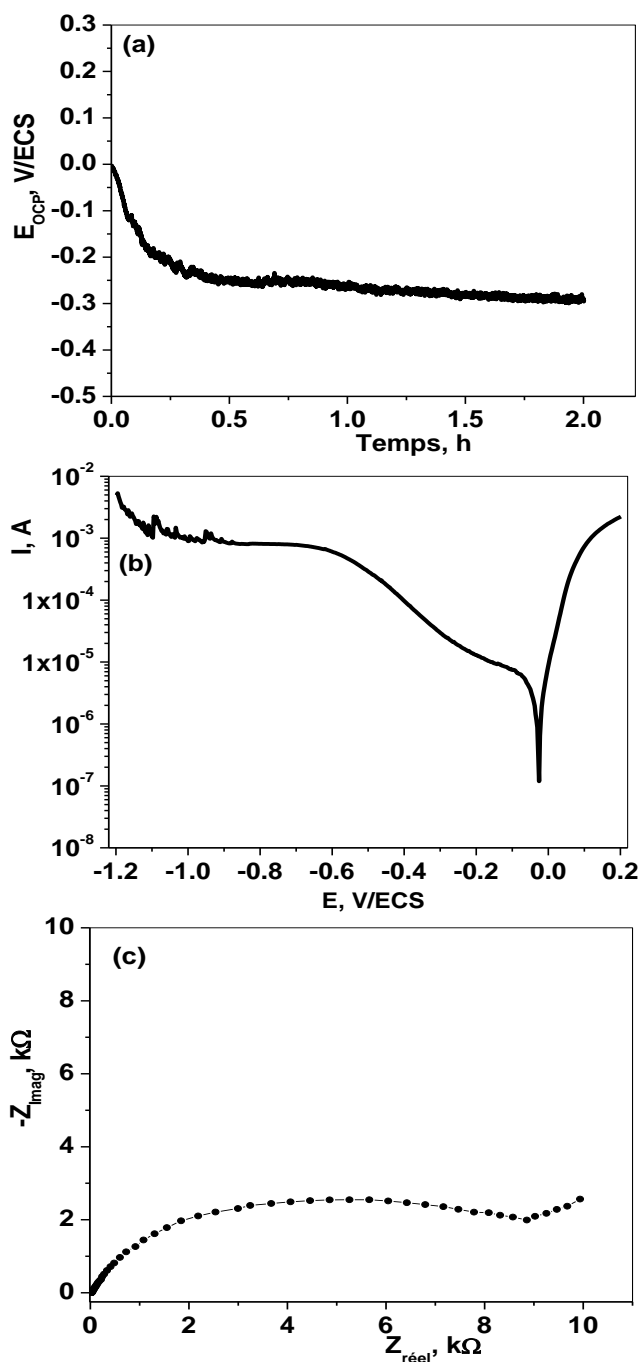


Figure III.21. Réponses électrochimiques d'électrode de cuivre en contact d'acide nitrique.

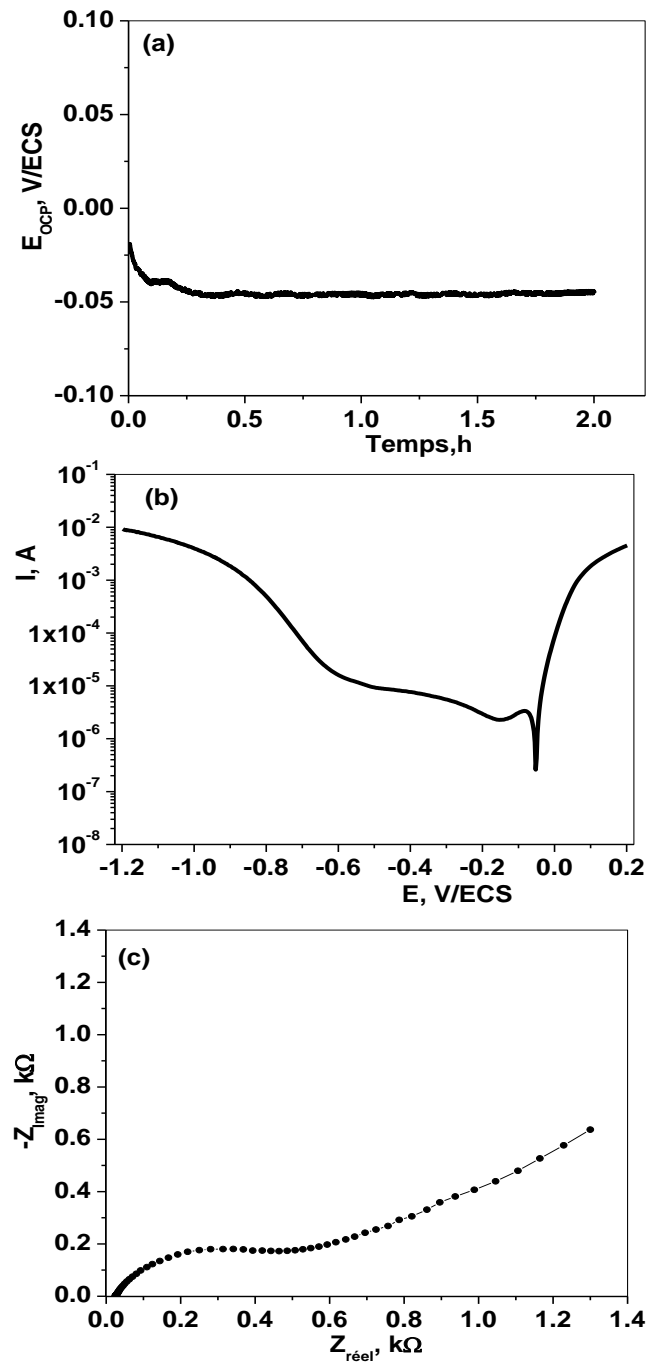


Figure III.22. Réponses électrochimiques d'électrode de cuivre en contact d'acide sulfurique.

Chapitre III. Résultats et discussions

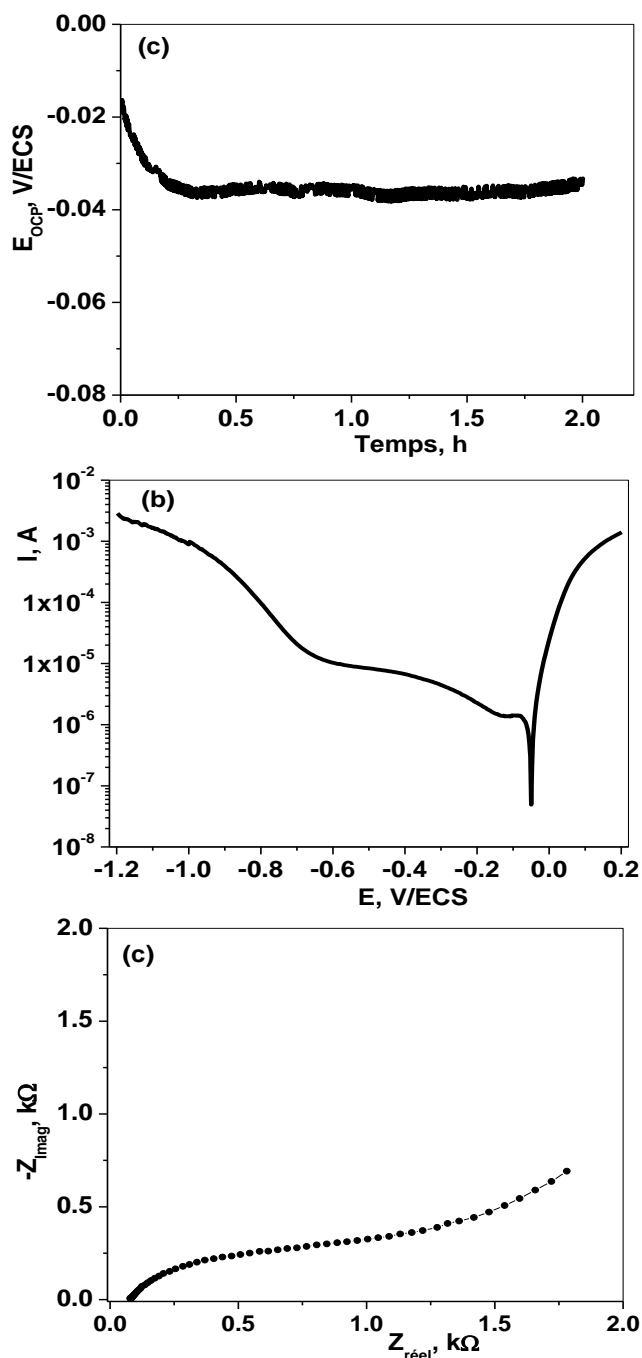


Figure III.23. Réponses électrochimiques d'électrode de cuivre en contact d'acide phosphorique.

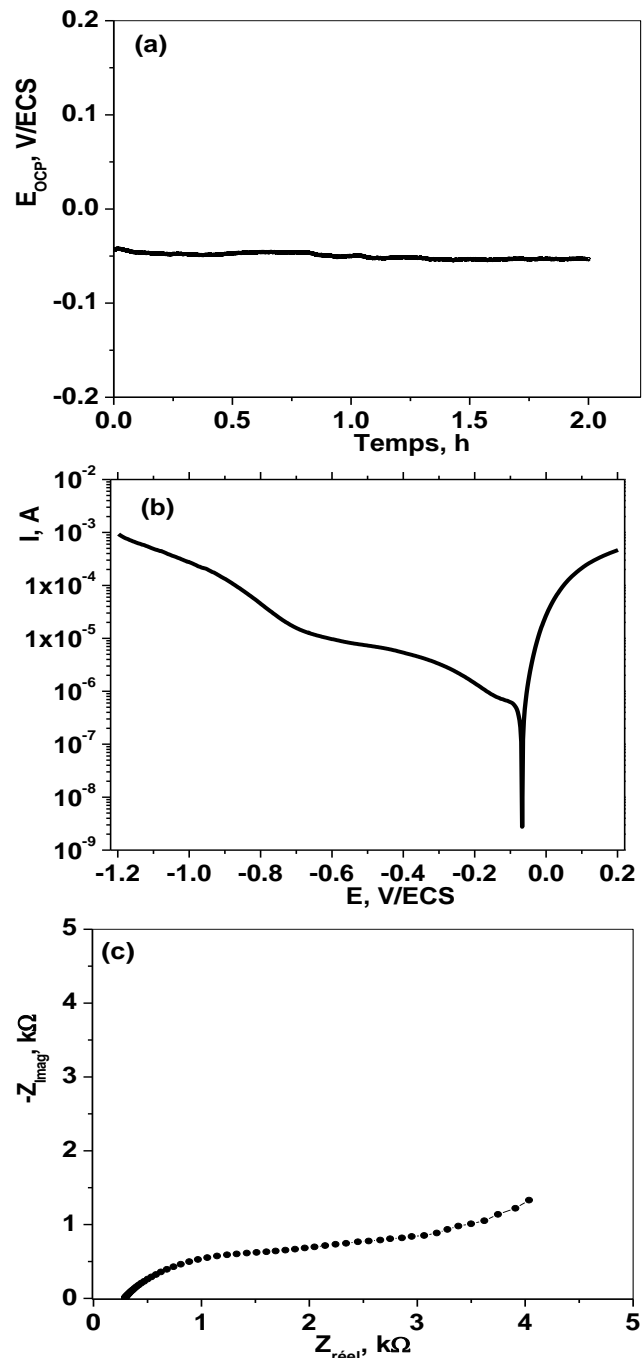


Figure III.24. Réponses électrochimiques d'électrode de cuivre en contact d'acide citrique.

III.5. Comportement de zinc dans différents acides

La série des figures III.25-30 présente la réponse électrochimique d'électrode de zinc pur en contact avec différentes solutions d'acide (0.1M).

Il est observable que le potentiel à l'abandon de différentes électrodes se stabilise autour une valeur moyenne après un changement de ce potentiel durant la première période d'immersion due aux changements de la nature de l'interface électrode/solution acide. De plus, l'ensemble des systèmes analysés présente une forme simple et claire de Tafel à l'exception du système zinc/acide oxalique.

Les digrammes de Nyquist d'électrode de zinc montrent en générale une boucle où son diamètre dépend fortement de la nature de l'acide utilisé. A titre d'exemple, les systèmes Znpur/acide nitrique et Znpur/acide phosphorique sont caractérisés par des boucles avec des petits diamètres.

Chapitre III. Résultats et discussions

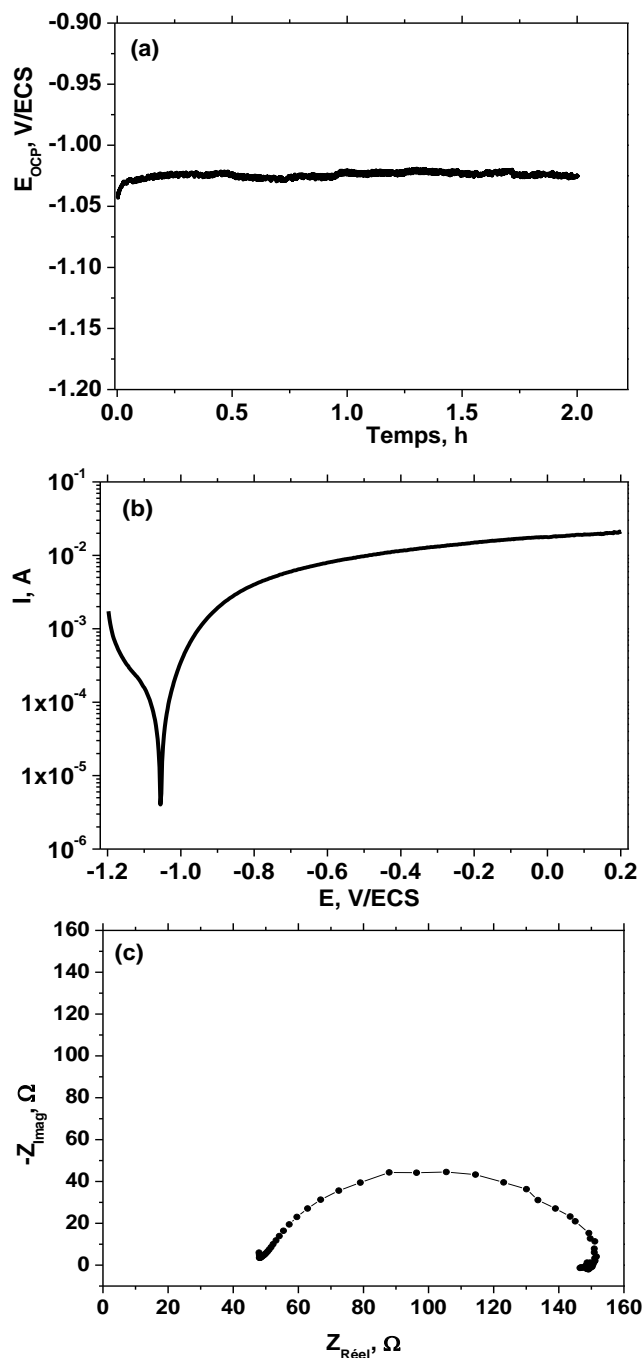


Figure III.25. Réponses électrochimiques d'électrode de zinc en contact d'acide chlorhydrique.

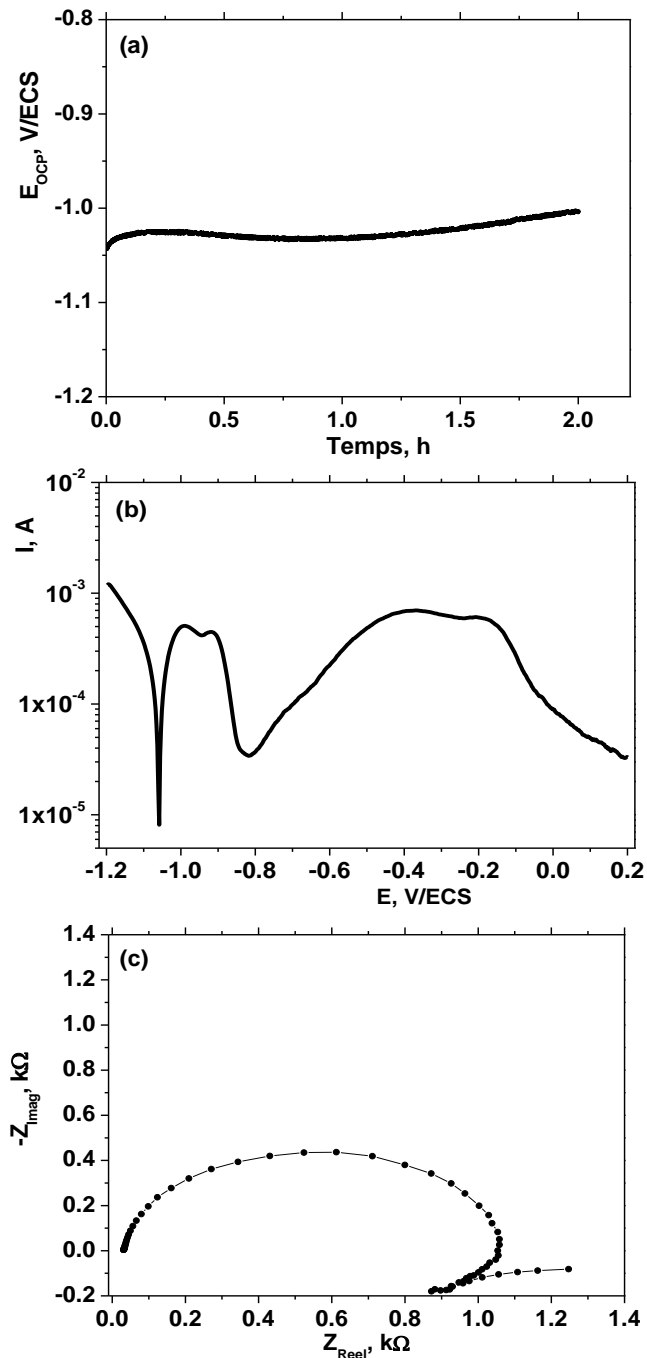


Figure III.26. Réponses électrochimiques d'électrode de zinc en contact d'acide oxalique.

Chapitre III. Résultats et discussions

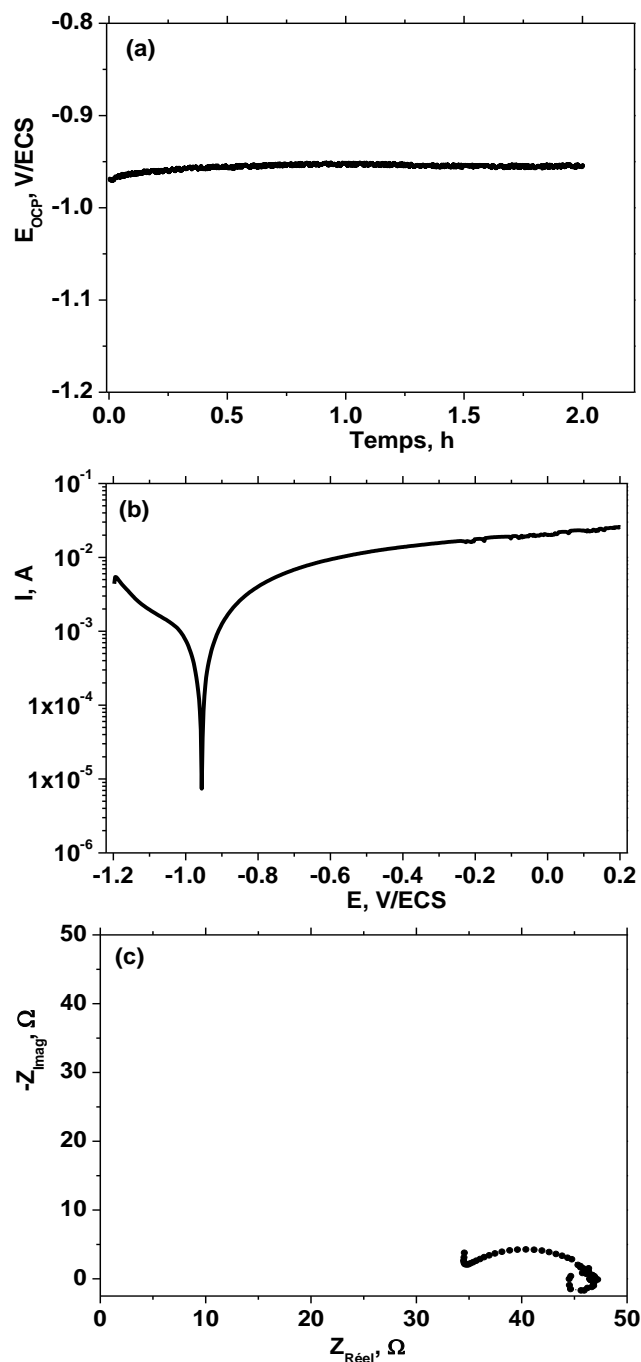


Figure III.27. Réponses électrochimiques d'électrode de zinc en contact d'acide nitrique.

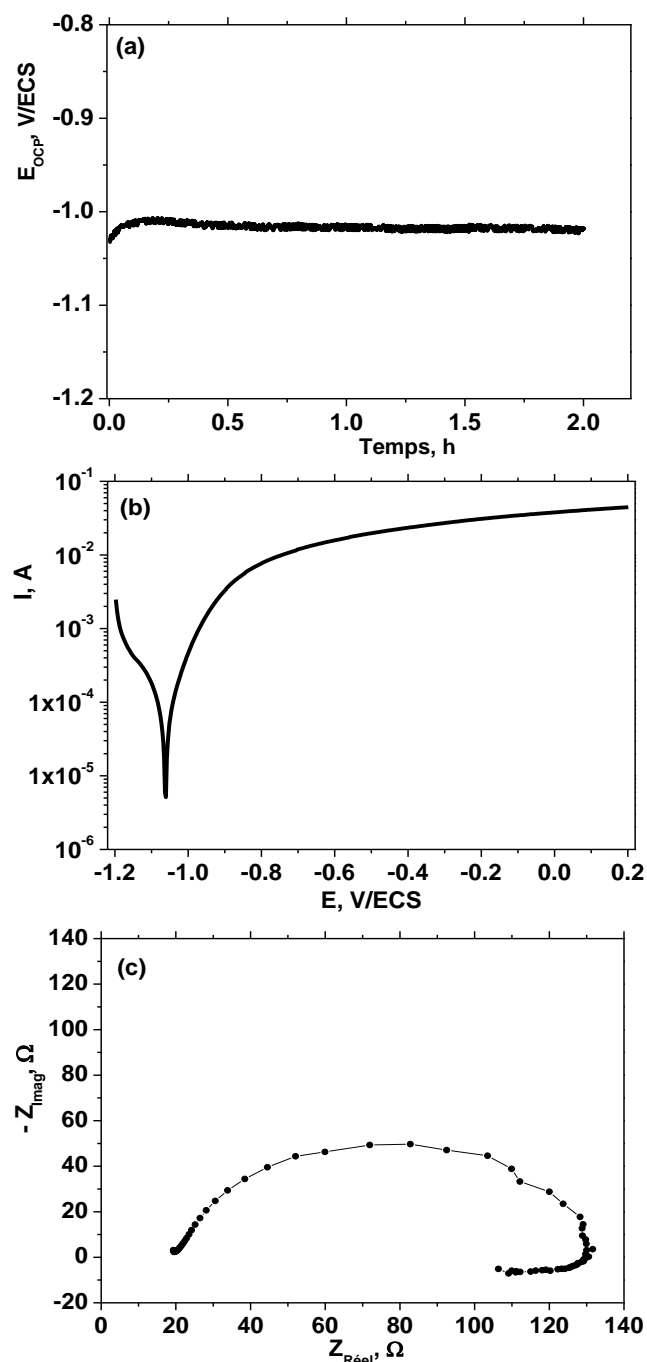


Figure III.28. Réponses électrochimiques d'électrode de zinc en contact d'acide sulfurique.

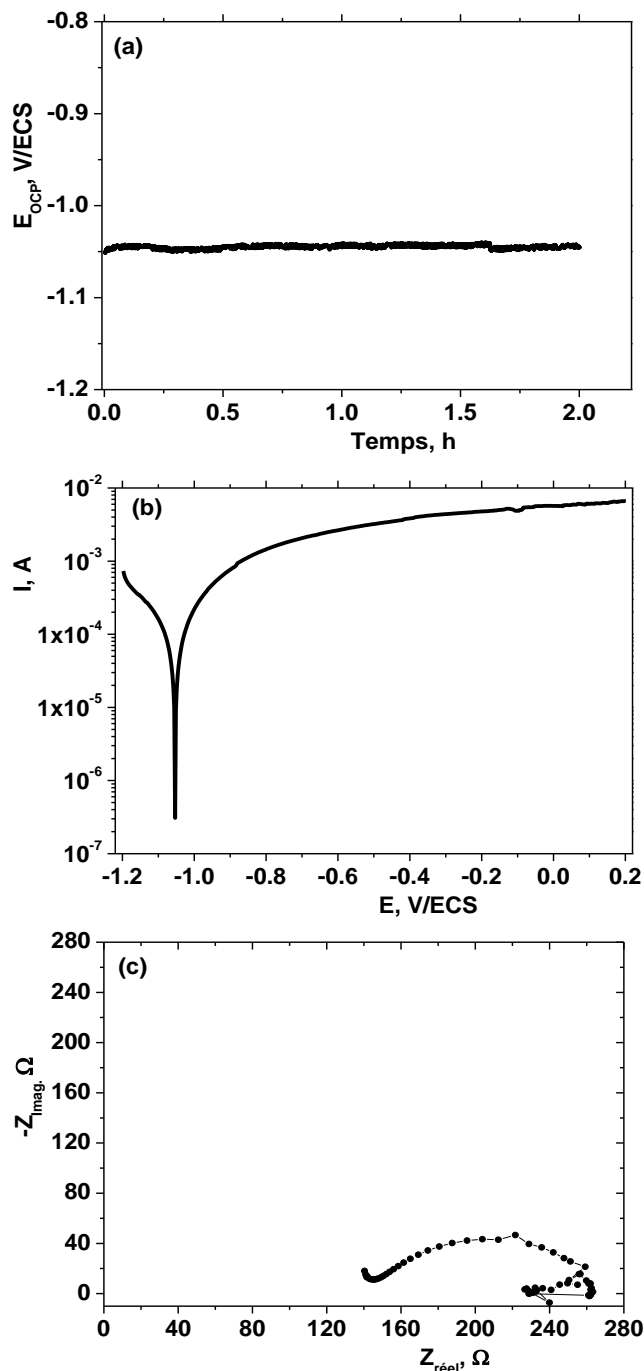


Figure III.29. Réponses électrochimiques d'électrode de zinc en contact d'acide phosphorique.

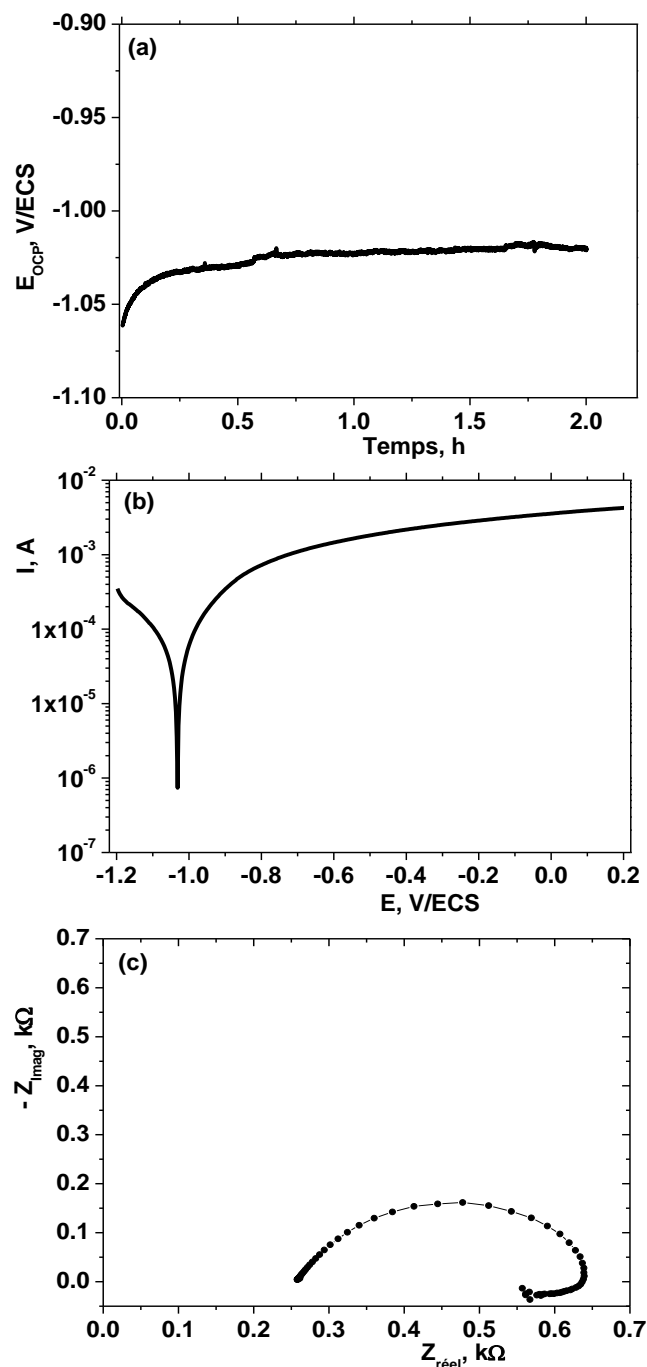


Figure III.30. Réponses électrochimiques d'électrode de zinc en contact d'acide citrique.

Conclusions

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif l'analyse de l'effet de nature d'acide sur le comportement électrochimique d'aluminium pur et de ses alliages. Pour entamer cette étude, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

Suite à cette étude, nous avons remarqué que :

- ✚ Le potentiel à l'abandon de différentes électrodes se stabilise autour une valeur moyenne après un changement de ce potentiel durant la première période d'immersion dû de la nature de l'interface électrode/solution électrolytique.
- ✚ L'ensemble des systèmes analysés présente une forme simple des tracés de Tafel.
- ✚ Les digrammes de Nyquist présentent en générale une boucle où son diamètre dépend fortement de la nature de l'interface électrode/solution électrolytique.
- ✚ Les électrodes de cuivre et zinc présentent des caractéristiques électrochimiques très différentes en contact de différents acides.

D'une manière générale les résultats obtenus sont très encourageants et nécessitent une analyse approfondie.

Références bibliographiques

1. J. Dwight, Aluminum Design and Construction. Chapitre 1, Ed, Taylor & Francis Group (1999).
2. G. Mathers, The welding of aluminum and its alloys, Wood head Publishing Ltd and CRC Press LLC, Cambridge England (2012).
3. E. George, D. Totten, S. Mackenzie, Handbook of Aluminum Volume 7, Physical Metallurgy and Processes, New York, (2003).
4. K. Grjotheim, H. Kvande, Introduction to Aluminum Electrolysis, Taylor & Francis Group, (1993).
5. M. Ulrich, Introduction to Structural Aluminium Design, America by CRC Press LLC, Taylor and Francis Group, (2010).
6. C. Vargel, Corrosion of Aluminium Second Edition, Foreword by Jean-Marc Germania, (2019).
7. M. Bernard, "Cours de chimie minérale", Dunod, Paris, (1990).
8. H. B. Gray; G.P. Haight, "Principes de chimie", Inter Editions, Paris, (1982).
9. M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C", Gauthier-Villars, Paris, (1963).
10. R. Develay, "Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés", Technique de l'ingénieur, M444, (1990).
11. C. Vargel, Corrosion of aluminium, Elsever, 2004.
12. J.R. Davis, corrosion of aluminum and aluminum alloys, editor, 1999, chap 1
13. F. Dabosi, G.Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, Les éditions de physique (1994).
14. J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
15. A. J, Bard, L. R. Faulkner ; "Electrochimie, Principes, Méthodes et applications", Masson, Paris, (1983).
16. C. Gabrielli, Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur, PE2210, 1987.
17. F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, Corros. Sci. 27 (1987) 997.