

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de doctorat en

Génie de l'environnement

**Étude du comportement des couches minces métalliques vis-à-vis
de la pollution atmosphérique**

Lila MEZIANE

Sous la direction de M. Boualem DEMRI Professeur

Présentée et soutenue devant le jury :

Président	Mme Naima Belhaneche,	Professeur	ENP
Rapporteur	M. Boualem Demri	Professeur	ENP
Examineurs	M. Boughedaoui Ménaouer	Professeur	U. Blida
	M.Kerchich Yacine	MCA	ENP
	M. Ouchabane Mohamed	MRA	CDTA
	M ^{me} . Boumechhour Fatima	MCA	U. Boumerdes

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de doctorat en

Génie de l'environnement

**Étude du comportement des couches minces métalliques vis-à-vis
de la pollution atmosphérique**

Lila MEZIANE

Sous la direction de M. Boualem DEMRI Professeur

Présentée et soutenue devant le jury :

Président	Mme Naima Belhaneche,	Professeur	ENP
Rapporteur	M. BoualemDemri	Professeur	ENP
Examineurs	M. BoughedaouiMénaouer	Professeur	U. Blida
	M. KerchichYacine	MCA	ENP
	M. Ouchabane Mohamed	MRA	CDTA
	M ^{me} . Boumechhour Fatima	MCA	U. Boumerdes

A la mémoire de mon père

Remerciement

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir aidé à affronter les contraintes pour l'élaboration de ce modeste travail.

J'exprime toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur Boualem Demri professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir proposé ce thème de recherche et pour son soutien tout au long de la préparation de cette thèse.

Je remercie Madame Naima BELHANECHÉ, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, de m'avoir honoré de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur BOUGHADA OUI Ménaouer, Professeur à l'université de Blida, Monsieur Yacine KERCHICH, Maître de Conférence A de l'Ecole Nationale Polytechnique, Monsieur Mohamed OUCHABANE, Maître de recherche A au Centre de Développement des Technologies avancées, Madame Fatima BOUMECHHOUR, Maître de Conférence A de l'Université M'Hamed Bougera de Boumerdes, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie des membres de mon jury de thèse.

Je tiens, tout particulièrement, à témoigner une vive reconnaissance à tous les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin afin d'achever ce travail de recherche, je cite en particulier : Mohamed Loucif Seiad pour son support inconditionné à la rédaction de l'article scientifique, Fouaz Lekoui pour les dépôts physique en couche mince, Abdelyamine Nait Bouda pour la caractérisation MEB et Raman, Liamine Kaba pour la caractérisation EDS, Abdesselam Mehana pour l'analyse RBS et simulation, Mouloud Aissani pour la caractérisation AFM et Bachir Kherroubi pour la caractérisation XPS, sans leur aide ce travail n'aurait pas abouti. Enfin, je ne remercierai jamais assez mes parents, ma petite famille, mes frères et sœurs pour leur soutien inconditionnel et continu durant mon cursus de post graduation.

تلوث الهواء هو نتيجة للتطور الصناعي الكبير الذي عرفته البشرية منذ القرن الماضي. فتطور النشاط الصناعي بمختلف فروع وحجم التلوث الناتج عنه، إضافة إلى الظروف المناخية كلها عناصر تشكل تراكمات خطيرة من الملوثات التي من شأنها التأثير على صحة الإنسان والظروف البيئية وكذا على النشاط الصناعي في حد ذاته. فوجود هذه الملوثات في الغلاف الجوي يؤدي إلى تسريع عملية التآكل للمواد المعرضة له. هذا التدهور أو ما يعرف بالتآكل الجوي هو موضوع الدراسة المقدمة التي تمحورت حول دراسة تدهور الفولاذ (S235JR) المعرض للهواء لمدة سنة بالإضافة إلى دراسة طرق الحماية من هذا التآكل عن طريق وضع طبقة معدنية رقيقة جدا من الألمنيوم والتيتانيوم لإظهار تأثيراتها على عملية التآكل الجوي. وقد تم تحديد موقع عرض هذه الصفائح المعدنية في مدينة بابا حسن بالجزائر العاصمة التي تعتبر نظرياً رئيسيين، مما يفرض أن المصدر الرئيسي للملوثات هو الانبعاثات الغازية الناتجة عن حركة المرور الكثيفة في هذه المدينة. أظهرت نتائج البحث لاسيما دراسة طبقة الصدأ المشكّلة باستخدام عدة وسائل تحليل أن الفولاذ المغطى بطبقة الألمنيوم كان جُذ مقاوم للتآكل الجوي في حين أن التيتانيوم أدى دور عامل جذب لجزيئات المواد الملوثة الأمر الذي أدى إلى تسارع عملية التآكل الجوي. حيث أظهرت التحاليل بواسطة مجهر المسح الإلكتروني (SEM) هيكل وريدي دقيقة لعينات الفولاذ والفولاذ-تيتانيوم، غير أن العينة فولاذ-المنيوم أظهرت بنيت في شكل كرات القطن. من جانب آخر، أكد تحليل (EDAX) وجود الكربون والكبريت الذي يحتمل أن يكون ناتجا عن هواء الغلاف الجوي. في نفس السياق، أكد توصيف (Raman) و (XPS) أنموذجاً لطبقة الصدأ مكونة أساساً من هيدروكسيد الحديد (lepidocrocite) لعينات الفولاذ وفولاذ-تيتانيوم بينما أثبتت التحاليل انتشار "الجيوثايت" لعينات فولاذ-المنيوم. عزز استعمال تقنية (RBS) النتائج المحصل عليها سابقاً، حيث أوضح زيادة سمك طبقة الألمنيوم مما يعني أنه كان بمثابة حاجز للتآكل الجوي؛ بينما ظهر التيتانيوم بسمك صغير نسبياً مما يشير إلى أن الالتصاق لم يكن مناسباً الأمر الذي ساهم في عملية التآكل الجوي الذي يظهر في سمك طبقة الصدأ التي كانت الأعلى مقارنة بالعينات المدروسة الأخرى. في النهاية، هذا يجعل من الممكن اقتراح دراسة حول التصاق التيتانيوم وتشكيل طبقة واقية يمكن أن تغطي تآكل فولاذ المعرض للغلاف الجوي.

الكلمات المفتاحية: تلوث الهواء، التآكل الجوي، توصيف السطح، حماية التآكل، الألمنيوم، مطياف ضوئي X

Abstract

Air pollution was evolved during industrial development over the last century. Climatic conditions and human activities combine to form critical accumulations of pollutants. The pollutants affects human health, environmental conditions and industrial activity. Their amount presence in the atmosphere accelerates the corrosion of materials exposed to the air. In this work, we investigate the effect of atmospheric pollution on steel (S235JR) degradation, which is widely used in industry, building...etc, during one year. Protection by means of metallic coating thin layer (aluminum and titanium) was also studied in order to limit atmospheric corrosion. The exposure site is the city of Baba Hassen, located between two main roads, which involves that the main source of pollutants is emissions from the dense road traffic of this city. In order to fulfill this objective, several characterization techniques were used to study the corroded layer obtained on steel surface with/without metallic protection layer. Investigation of the resulting corroded layer showed that steel coated with aluminum (steel- Al) was resistant to atmospheric corrosion, while Titanium acted as an air particle trap, which could accelerated the corrosion. The morphology obtained by the Scanning Electronic Microscope (SEM) showed fine flowery structures for the steel and steel-Ti samples, however, the steel-Al sample showed a cotton ball structure. Analysis by EDAX confirmed the presence of carbon and Sulphur most likely originated from air. Characterization by Raman Spectroscopy and X-Ray photoelectron spectrometry (XPS) confirmed the predominance of lepidocrocite hydroxide for the steel and steel-Ti samples, and for the steel-Al sample, the prevalence was done by goethite. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) confirmed the resistance of aluminum to atmospheric corrosion by the presence of Al thickness that acted as a barrier. However, the thickness of titanium was relatively very low, suggesting that the adhesion was not adequate, resulting in the highest corroded layer. In fact, this lead possible to provide a study on titanium adhesion and protective layer development, which will effective in slowing down atmospheric corrosion.

Key words: air pollution, atmospheric corrosion, surface characterization, corrosion protection, XPS.

Résumé

La pollution atmosphérique a pris naissance suite au développement industriel qu'a connu l'être humain depuis le dernier siècle. Les conditions climatiques et les activités humaines se combinent pour former des accumulations critiques de polluants. L'effet des polluants a des répercussions sur la santé humaine, les conditions environnementales et l'activité industrielle. La présence des polluants dans l'atmosphère accélère la corrosion des matériaux exposés à l'air. Cette dégradation a fait l'objectif de notre étude, où on s'est intéressé à la dégradation de l'acier S235JR exposé à une atmosphère durant une année. Une protection par un revêtement métallique en couche mince réalisé par l'aluminium et le titane a été aussi étudiée afin de limiter la corrosion atmosphérique. Le site d'exposition, qui est la ville de Baba Hassen, situé entre deux principales routes, ce qui suppose que la principale source des polluants est les émissions provenant du trafic routier dense de cette ville. L'investigation de la couche corrodée obtenue a montré que l'acier recouvert par l'aluminium (acier -Al) a été résistant à la corrosion atmosphérique, tandis que le Titane a joué le rôle de piègeur de particule d'air ce qui a accéléré la corrosion. La morphologie obtenue par le Microscope Electronique à Balayage (MEB) a montré des structures de rosaces fines pour les échantillons acier et acier- Ti, cependant, l'échantillon acier-Al a présenté une structure de boule de coton. L'analyse par EDAX a confirmé la présence de carbone et de soufre provenant l'air atmosphérique. La caractérisation par la spectroscopie Raman et la Spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS) a confirmé la prédominance de l'hydroxyde lepidocrocite pour les échantillons acier et acier -Ti, et pour l'acier - Al la prévalence était par la goethite. La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) a conforté la résistance de l'aluminium à la corrosion atmosphérique par la présence d'épaisseur d'Al qui a joué le rôle de barrière. Cependant, l'épaisseur du titane est relativement très faible, ce qui suggère que l'adhérence n'était pas adéquate, d'où l'obtention d'une couche corrodée la plus élevée. En finalité cela permet de proposer une étude sur l'adhésion du titane et la formation de couche protectrice qui pourra freiner la corrosion atmosphérique.

Mots clés : pollution atmosphérique, corrosion atmosphérique, caractérisation de surface, protection de corrosion, XPS.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale 13

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur la pollution atmosphérique et la corrosion atmosphérique

1. La pollution atmosphérique	16
1.1. Introduction	16
1.2. Définition de la pollution	16
1.3. Classification des polluants	16
1.4. Polluants atmosphérique	17
1.4.1. Composés sulfuriques	17
1.4.2. Composés nitriques	18
1.4.3. Composés carbonés	19
1.4.4. Composés halogènes	21
1.4.5. Matière particulaire	21
1.4.6. Ozone	23
1.4.7. Métaux lourds	23
1.5. Processus de la pollution atmosphérique	24
1.6. La pollution atmosphérique en région urbaine	25
1.7. Effet des conditions météorologiques sur la pollution atmosphérique	25
1.7.1. Le vent	25
1.7.2. La température	26
1.7.3. L'humidité	26
1.7.4. Les précipitations	26
1.7.5. L'ensoleillement	26
1.7.6. La pression atmosphérique	26
1.8. Impact de la pollution atmosphérique	27
1.8.1. Impact de la pollution sur les écosystèmes	27
1.8.2. Impact de la pollution sur la santé	27
1.8.3. Impact de la pollution atmosphérique sur les bâtiments et patrimoine	28
1.8.4. Impact de la pollution atmosphérique sur l'économie	28
1.9. Effet de la pollution atmosphérique sur les matériaux	28
1.10. La corrosion	29
1.10.1. Définition de la corrosion	29
1.10.2. L'acier	29

1.11. Type de corrosion	30
1.11.1. Corrosion sèche	30
1.11.2. La corrosion aqueuse	30
1.11.3. La corrosion atmosphérique	31
1.12. Corrosion atmosphérique du fer	33
1.13. Facteurs affectant la corrosion atmosphérique	35
1.13.1. Temps de mouillage	35
1.13.2. Mesure du temps de mouillage	35
1.13.3. Pluie	36
1.13.4. Température	36
1.13.5. Nature des produits de corrosion	36
1.13.6. Présence de polluants	36
1.14. Mécanisme de la corrosion atmosphérique	36
1.15. Impact de la corrosion atmosphérique sur l'économie	40
1.16. Protection de l'acier contre la corrosion	40
1.16.1. La protection électrochimique	40
1.16.2. Traitement des surfaces par voie chimique	41
1.16.3. L'action sur le milieu corrosif	41
1.16.4. La protection par revêtement et traitement de surface	41
1.16.4.1. Aluminium	42
1.16.4.2. Titane	43
1.16.5. Corrosion atmosphérique du revêtement du métal	44
1.17. Technique de test de la corrosion atmosphérique	45
1.17.1. Dimension	45
1.17.2. Examen microscopique	45
1.17.3. Changement du poids	45
1.18. La vitesse de corrosion	46
1.19. Produits de la corrosion	46
1.20. Les oxydes et hydroxydes de fer dans l'environnement	47
1.20.1. Les oxydes et hydroxydes de fer	47
1.20.1.1. Goethite α -FeOOH	48
1.20.1.2. Lepidocrocite γ -FeO(OH)	49
1.20.1.3. Akaganéite β -FeO(OH)	50
1.20.1.4. Hematite α -Fe ₂ O ₃	51
1.20.1.5. La magnétite Fe ₃ O ₄	51
1.20.2. Caractérisation des oxydes de fer	52
1.21. Conclusion	53
Références bibliographiques du chapitre 1	54
 Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	
2. Matériels et Méthodes	60
2.1. Introduction	60
2.2. Choix des matériaux	60
2.3. Protocole opératoire	60
2.3.1. Préparation des échantillons	60

2.3.2. Dépôt de couche mince	62
2.4. Site d'exposition des échantillons	63
2.4.1. Localisation géographique	63
2.4.2. Caractéristiques environnementales	63
2.4.2.1. Température	64
2.4.2.2. Pluviométrie	64
2.4.2.3. Humidité	65
2.4.2.4. Le Vent	65
2.5. Exposition des échantillons	66
2.6. Analyse de la surface	67
2.7. Caractérisation de la surface	67
2.7.1. Caractérisation morphologique	67
2.7.1.1. Microscope électronique à balayage	68
2.7.1.2. Microscope à force atomique	68
2.7.2. Caractérisation des phases	68
2.7.2.1. Diffraction des rayons X	68
2.7.2.2. Spectroscopie Raman	68
2.7.3. Caractérisation élémentaire	69
2.7.3.1. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	69
2.7.3.2. Spectroscopie photoélectron à rayon X	70
2.8. Conclusion	70
Références bibliographiques du chapitre 2	71
Chapitre 3 : Résultats et discussion	
3. Résultats et discussion	73
3.1. Introduction	73
3.2. Caractérisation de surface des échantillons	73
3.2.1. Analyse gravimétrique	73
3.2.2. Caractérisation morphologique	76
3.2.2.1. Microscopie électronique à balayage	76
3.2.2.2. Microscopie à force atomique	83
3.2.3. Caractérisation des phases	86
3.2.3.1. Diffraction des rayons X	86
3.2.3.2. Spectroscopie Raman	86
3.2.4. Caractérisation élémentaire	92
3.2.4.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford	92
3.2.4.2. Spectroscopie photoélectron à rayon X	95
3.3. Conclusion	108
Références bibliographiques chapitre 3	109
Conclusion générale	114
Annexe	117

Liste des tableaux

Table 1.1. Polluants et sources [2]	17
Tableau 1.2. Type d'acier et pourcentage massique de leurs éléments [31]	30
Table 1.3. Oxyhydroxydes et oxydes de fer	49
Tableau 1.4. Structure et isostructure des oxydes de fer	49
Table 2.1. Composition nominale de l'acier S235JR (% massique)	62
Tableau 2.2. Distribution des analyses par rapport aux échantillons	69
Table 3.1. Résultats expérimentaux de constantes de l'équation de la cinétique de corrosion	77
Table 3.2. Résultats de rugosité des échantillons obtenus à partir de l'AFM	87
Tableau 3.3. Principaux nombre d'ondes apparus dans les spectres des différents échantillons	94
Table 3.4. Epaisseur et composition des éléments présents dans la couche corrodée des échantillons obtenus à partir des spectres RBS	95
Tableau 3.5. Données des spectres XPS de niveaux de cœur pour les trois échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine	99
Tableau 3.6. Énergies de liaison après calibration du spectre de cœur du C 1s pour les trois échantillons	102
Tableau 3.7. Énergies de liaison après déconvolution du spectre de cœur O 1s pour les trois échantillons	104
Tableau 3.8. Aires des pics du groupe hydroxyde des échantillons étudiés	104
Tables 4.9. Énergies de liaisons du fer pour les trois échantillons étudiés	108

Liste des figures

Figure 1.1. Distribution spatiale de la concentration de NO ₂ dans la ville d'Alger [9]	19
Figure 1.2. Modélisation des émissions des NO _x dans le grand Alger (2006) [11]	19
Figure 1.3. Évolution des émissions du CO ₂ en Algérie de la période 1960 – 2014	20
Figure 1.4. Distribution des hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air urbain d'Alger [12]	21
Figure 1.5. Distribution spatiale de la concentration des PM ₁₀ dans la ville d'Alger [10]	22
Figure 1.6. Processus de la pollution d'air	24
Figure 1.7. Diagramme de Pourbaix du fer (T = 25 °C, P = 1 atm)	31
Figure 1.8. Illustration de procédé de corrosion sur la surface de fer	32
Figure 1.9. Masse d'acier corrodée en fonction de l'humidité relative essai de 55 jours en présence de 0,01% SO ₂ [36]	34
Figure 1.10. Corrosion atmosphérique du fer : cycle phases d'humidification – séchage [45]	38
Figure 1.11. Différentes phases du mécanisme de la corrosion atmosphérique	39
Figure 1.12. Structure de la goethite	50
Figure 1.13. Structure de la lepidocrocite	51
Figure 1.14. Structure d'akaganéite	51
Figure 1.15. Structure d'hématite	53
Figure 1.16. Structure de magnétite	53
Figure 1.17. Morphologie des différents oxydes de fer avec leur structure correspondante. (a) rosace de lepidocrocite, (b) globule de coton de goethite et (c) boules de coton en rosace d'akaganéite [60]	54
Figure 1.18. Code de couleur des oxydes de fer [46]	54
Figure 2.1. Protocole expérimental	63
Figure 2.2. Appareil de dépôt de couche mince par évaporation thermique sous vide	64
Figure 2.3. Localisation satellitaire de la ville de Baba Hassen	65
Figure 2.4. Evolution de la température du site durant la période d'exposition	66
Figure 2.5. Evolution de la pluviométrie du site durant la période d'exposition des échantillons	67
Figure 2.6. Evolution de l'humidité relative du site durant la période d'exposition des échantillons	68
Figure 2.7. Exposition des échantillons, à gauche lors de l'exposition, à droite après un mois d'exposition	68
Figure 3.1. Évolution du poids des échantillons durant une année d'exposition à une atmosphère urbaine	76
Figure 3.2. Corrélation linéaire des graphes de la cinétique de corrosion des trois échantillons	77
Figure 3.3. Morphologie de la surface d'acier exposé à une atmosphère urbaine. (a) avant exposition, (b) après 6 mois d'exposition, (c) après une année d'exposition, (d) image obtenue par des électrons rétrodiffusés après une année d'exposition	79
Figure 3.4. Morphologie de la surface d'acier - Ti exposé à une atmosphère urbaine. (a) avant exposition, (b) après 6 mois d'exposition, (c) après une année d'exposition, (d) image obtenue par des électrons rétrodiffusés secondaires après une année d'exposition	80

Figure 3.5. Morphologie de la surface d'acier - Al exposé à une atmosphère urbaine. (a) avant exposition, (b) après 6 mois d'exposition, (c) après une année d'exposition, (d) image obtenue par des rétrodiffusés secondaires après une année d'exposition	81
Figure 3.6. Coupe transversale des échantillons après une année d'exposition. (a) acier, (b) acier - Ti, (c) acier - Al	83
Figure 3.7. Analyse élémentaire EDS des échantillons après une année d'exposition. (a) acier, (b) acier - Ti, (c) acier - Al	84
Figure 3.8. Topographie 2D de la surface corrodée des échantillons exposés à l'atmosphère urbaine durant une année, (a) acier, (b) acier - Ti, (c) acier - Al	85
Figure 3.9. Image AFM en mode topographie en 3D de la surface corrodée après une année d'exposition en atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier - Ti, (c) acier - Al	86
Figure 3.10. Profils de mesure sur la surface corrodée après une année d'exposition en atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier - Ti, (c) acier - Al	87
Figure 3.11. Diffraction à rayon X des échantillons étudiés après exposition à atmosphère urbaine durant une année	89
Figure 3.12. Spectroscopie Raman des échantillons acier et acier - Al avant et après exposition à atmosphère urbaine durant une année. (a) Acier avant exposition avec des pics de Fe à 400-600 cm^{-1} . (b) acier - Al avant exposition avec apparition du nouveau pic à 1310 cm^{-1} correspondant au Fe. (c) acier après exposition, apparition de Fe - O à 250 - 380 cm^{-1} . (d) acier - Al après exposition, formation de diaspoire à 3500 cm^{-1} et OH et Al - O à 600 et 400 cm^{-1} respectivement	90
Figure 3.13. Spectre Raman décomposé de l'échantillon acier - Al correspondant à la diaspoire	92
Figure 3.14. Spectroscopie Raman d'échantillons de Ti après une exposition d'un an à l'atmosphère urbaine. (a) Ti à l'état pur, (b) échantillons acier et acier - Ti avant exposition, (c) Après exposition	93
Figure 3.15. Spectre RBS des échantillons Acier, Acier - Al, acier - Ti après une année d'exposition à une atmosphère urbaine	96
Figure 3.16. Spectre XPS des échantillons après exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier - Al, (c) acier - Ti	98
Figure 3.17. Spectre région à faible énergie de liaison pour les trois types d'échantillons étudiés	100
Figure 3.18. Calibration du pic de carbone C 1s des échantillons. (a) acier, (b) acier - Al, (c) acier - Ti	101
Figure 3.19. Spectre de l' O 1s des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine	102
Figure 3.20. Evolution du pic O 1s des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier - Al, (c) acier Ti	103
Figure 3.21. Spectre Fe (2p) des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier - Al, (c) acier Ti	106
Figure 3.22. Déconvolution des spectre Fe(2p) des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier - Al, (c) acier Ti	107
Figure 3.23. Spectre XPS des niveaux 2s et 2p des métaux en couche mince pour les échantillons acier - Al et acier - Ti après une année d'exposition à une atmosphère urbaine	109

Liste des abréviations

AFM microscopie à force atomique (atomic force microscopy)

Al aluminium

EDS spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie

MEB microscope électronique à balayage

RBS spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscatteringspectrometry)

Tg taux d'émission équivalent à 1 million tonnes

Ti titane

XPS spectroscopie des photoélectrons à rayon X

Introduction générale

Introduction générale

L'air, source de vie, est un élément capital pour la vie de la faune et la flore. Il se compose principalement de gaz et de particules. La masse prédominante qui est la forme gazeuse composée de plus de 99% azote et oxygène est responsable de la pression, de la température et de la densité de l'atmosphère terrestre. Elle joue un rôle primordial dans la protection contre les rayonnements solaires néfastes (couche d'ozone) et dans la régulation climatique (effet de serre). Il se trouve que la qualité de l'air est affaiblie par la pollution atmosphérique naturelle qui est aussi vieille que la Terre elle-même. Les volcans, les fumerolles, les incendies naturels et la poussière du désert contribuent favorablement à cette pollution. L'être humain quant à lui, a participé aussi à cette pollution par ses activités diverses pour sa survie. Brûler du bois et défricher des terres a augmenté la poussière soufflée par le vent. Plus récemment avec le développement industriel, la combustion du charbon, des produits chimiques, du pétrole et ses dérivés, la production de déchets et le rejet de produits chimiques ont contribué à plusieurs problèmes majeurs de pollution atmosphérique à diverses échelles spatiales. Ceci a été accompagné par la révolution industrielle où les métaux, notamment le fer et l'acier, ont été massivement employés dans l'industrie et les bâtiments. La mise au point de nouveaux procédés d'affinage a permis dès la fin du XIXe siècle le développement d'une architecture où le métal élément principal de structure et de décoration, a remplacé la pierre, la brique et le bois, cela grâce à sa dureté, sa robustesse et sa stabilité dans le temps.

L'effet principal des polluants atmosphériques sur les métaux est le phénomène de corrosion de la surface, avec une perte éventuelle de matériau à la surface, ce qui engendre une altération de ses propriétés électriques et mécaniques. Les études antérieures basées sur la corrosion atmosphérique se focalisent sur la collecte des données sur la corrosion des métaux, leur résistance et la possibilité de l'inhiber par des revêtements. Ces études ont permis de proposer un mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique.

La corrosion atmosphérique est un processus naturel omniprésent, elle a un impact économique énorme. Elle est influencée par plusieurs facteurs, entre autre, la nature et la concentration des polluants présents dans l'atmosphère, les conditions météorologiques telles que l'humidité, la température, le taux de pluie...etc.,

La corrosion atmosphérique étant liée à la présence intermittente d'un film d'électrolyte à la surface, ses mécanismes sont régis par le cycle humidification-séchage de la surface considérée.

Les effets de la corrosion sont plus complexes en raison de l'influence de divers facteurs météorologiques simultanément. L'exposition des spécimens d'essai serait la procédure la plus logique et la plus rapide pour mesurer le degré de corrosion, avec des moyens appropriés à cet effet.

La vitesse de corrosion atmosphérique du métal dépend étroitement des conditions météorologiques et environnementales. La relation qui lie entre eux est très complexe, le dépôt de certaines particules peut provoquer la corrosion atmosphérique, d'autres accélèrent le processus, toute fois cela ne permet pas de prédire la corrosion de façon avérée. La mesure de la pollution atmosphérique n'est pas une fin en soi. Il est donc primordial d'identifier le but à atteindre, puisque la procédure d'échantillonnage dépend de l'objectif tracé.

Une défaillance due à la corrosion peut avoir des effets dramatiques. En conséquence, une protection efficace contre la corrosion atmosphérique permet d'économiser de l'argent et des ressources sur un long terme. Néanmoins, le choix des matériaux ou de la méthode de protection contre la corrosion atmosphérique est important afin de préserver le matériau contre les effets de la pollution atmosphérique.

L'objectif de ce travail est l'étude de la modification de la surface suite à l'exposition à une atmosphère urbaine durant une année. Ce qui permet d'une part la compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique de l'acier à court terme, et d'autre part, étudier la protection de l'acier contre cette corrosion, afin de préserver le matériau étudié pour des éventuelles applications en atmosphère urbaine. Un revêtement de l'acier par couche mince d'aluminium et de titane a été étudié dans le but d'examiner l'altération de la surface exposée à l'atmosphère et observer la corrosion atmosphérique de ces matériaux.

Ce travail de thèse est structuré en quatre chapitres faisant l'objet de travaux bibliographiques, expérimentaux et analytiques.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui permettra de mieux cerner ce que l'on appelle « la corrosion atmosphérique ». Dans un premier temps, une présentation générale est donnée sur la pollution atmosphérique, suivie par son important effet sur les métaux qui est la corrosion atmosphérique où une synthèse exhaustive est présentée. Les mécanismes de corrosion atmosphérique du fer métal et les interactions entre celui-ci et l'atmosphère d'exposition ont été étalés.

Le deuxième chapitre, rassemble les différentes techniques déployées pour la caractérisation de la surface de la couche corrodée d'une manière générale, le principe de la technique et l'objectif attendu de la mesure sont exposés, l'accent sera mis sur l'ensemble des techniques de caractérisation structurale micro- ou macro-focalisées, telles que la (micro)-diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie Raman, la microscopie à force atomique.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental avec les démarches entreprises ainsi que les différents matériaux utilisés. Les caractéristiques du site d'exposition sont données, les démarches analytiques utilisées sont détaillées à travers la description des techniques de caractérisation employées.

Le quatrième chapitre, est consacré à l'exploitation des résultats obtenus lors de l'exposition de l'acier sans et avec revêtement métallique à une atmosphère considérée urbaine, durant une année. Dans ce chapitre les modifications subies par la surface sont rapportées suite à la réaction avec les polluants atmosphériques et les produits engendrés à cet effet.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale portant sur l'ensemble des travaux effectués avec une perspective sur la poursuite des travaux.

Chapitre 1

Etude bibliographique sur la pollution atmosphérique et la corrosion atmosphérique

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur la pollution atmosphérique et la corrosion atmosphérique

1. La pollution atmosphérique

1.1. Introduction

La terre est une vaste sphère recouverte d'eau, de roche et de sol, entourée d'un mélange gazeux appelés communément air. C'est grâce à la gravité de la terre que cette atmosphère est maintenue en place. Essentiellement composée de l'azote (N₂) et l'oxygène (O₂), cela n'empêche la présence d'autres composants tels le dioxyde de carbone (CO₂) à raison de 330 parties par million en volume (ppmv), le néon (Ne) 18 ppmv, l'hélium (He) 5 ppmv, le méthane (CH₄) 1,5 ppmv et de très petites quantités d'autres gaz (moins de 1,0 ppmv). Il contient aussi l'eau sous ses trois formes liquide, vapeur et solide, ainsi les aérosols [1, 2].

1.2. Définition de la pollution

Il y a quelques décennies, peu de gens connaissaient le terme " pollution ". Les professionnels de l'environnement devaient s'entendre et établir un point de référence sur ce qui constitue ou non la pollution [3]. Elle est définie par la présence dans l'atmosphère d'un ou plusieurs contaminants en quantité donnée durant une période pour lesquelles ils sont agressifs et présente un danger à l'être humain et/ou la vie animale et végétale [4]. Ces polluants sont devenus la source de préoccupations publiques, comme ceux qui causent la destruction de la couche d'ozone stratosphérique ou ceux qui affectent le climat [3, 5].

Les rejets de polluants de l'air par l'homme résultent essentiellement des activités industrielles, domestiques agricoles, des chaudières, foyers de combustion et du trafic routier et aériens. Elles donnent naissance à des contaminants divers, tels que composés du soufre et d'azote, les oxydes de carbone, des composés organiques volatils, des particules et des métaux lourds (plomb, mercure, arsenic,...). La présence de ces substances dans l'air altère sa composition chimique. De plus, la source importante de ces polluants provient des éruptions volcaniques, qui émettent une quantité importante de cendres ou de fumées toxiques dans l'atmosphère. D'autres sources qui s'ajoutent, les tempêtes de sable dans les déserts, les feux de forêts, qui contribuent aussi à la pollution de l'air.

1.3. Classification des polluants

Les principaux polluants atmosphériques se classent dans deux grandes familles bien distinctes, les polluants primaires et les polluants secondaires.

- Les polluants primaires : sont directement issus des sources de pollution, qu'elles soient d'origine industrielle ou automobile. On y trouve des gaz tels que : oxydes de carbone (CO), oxydes de soufre (SO₂), oxydes d'azote (NO_x), hydrocarbures légers, composés organiques volatils (COV), particules contenant ou non des composés métalliques (plomb, mercure cadmium...) ou organiques (PM₁₀ et PM_{2,5}).

Ces polluants primaires peuvent se transformer dans la basse atmosphère, sous l'action des rayons solaires et de la chaleur, en polluants dits secondaires tels que l'ozone et autres polluants photochimiques (nitrates de peroxyacétyle (PAN), aldéhydes, cétones, etc.) [6, 7].

- Les polluants secondaires, leur formation nécessite un certain temps durant lequel les masses d'air se déplacent. Ce qui explique que les pointes de polluants secondaires concernent des territoires souvent plus étendus que les pointes de polluants primaires.

Ces composés constituent le smog photochimique, donnant naissance à ce nuage brunâtre qui stagne parfois au-dessus des grandes villes. Par exemple, l'ozone (O₃) résulte de la transformation chimique de l'oxygène au contact d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures, en présence de rayonnement ultra-violet solaire et d'une température élevée [6, 7].

1.4. Polluants atmosphériques

Plusieurs facteurs influencent la concentration des polluants atmosphériques. Les conditions météorologiques sont un facteur majeur influençant la concentration des polluants dans l'air atmosphérique. Le tableau suivant résume les différentes sources des polluants atmosphériques.

Table 1.1. Polluants et sources [2]

Polluants	Sources
Radon radioactif	sols, eaux souterraines, matériaux de construction
Oxydes d'azote (NO _x)	combustion
Composés organiques volatils	matériaux de construction, tapis, solvants, peintures, produits de soins personnels, produits d'entretien, produits d'entretien ménager, désodorisants, pesticides, boules de naphthaline, humains
Carbone monoxyde (CO)	Combustion
Sulfur dioxyde (SO ₂)	combustion
Matière particulaire	combustion
Bioaerosols	climatiseurs, humidificateurs à pulvérisation d'eau froide

1.4.1. Composés sulfuriques

Il provient essentiellement de la combustion des matières fossiles contenant du soufre (comme le fuel ou le charbon) et s'observe en concentrations légèrement plus élevées dans un environnement à forte circulation.

La concentration des composés contenant le soufre dans l'atmosphère, essentiellement présent sous forme d'hydrogène sulfuré (H₂S) et de sulfure de carbone (OCS), est inférieure à 1 ppm, provenant essentiellement des émissions anthropiques et naturelles.

En milieu urbain, la concentration de dioxyde de soufre (SO₂) se situe entre 20 ppt et 1 ppb. Des expositions courtes peuvent provoquer des affections respiratoires. Quant aux zones côtières, le composé prédominant qui est produit à partir de la biodégradation du phytoplancton marin nommé diméthyle de sulfure (CH₃SCH₃) atteint jusqu'à 100 ppm [2].

En ville côtière à l'est du pays plus précisément la ville d'Annaba, la concentration du SO₂ mesurée au centre-ville durant les mois Juillet, Aout et Septembre pendant 3 ans (2012, 2013 et 2014) est de 39µg/m³ [8]. Les émissions de ce gaz sont issues du trafic routier, de l'activité

portuaire et industrielle que connaît cette ville à travers les différentes grandes industries implantées, tels que, Société des Fertilisants d'Algérie, complexe d'engrais ASMIDAL, une cimenterie sur 0,7 km² et trois zones industrielles. Cette teneur enregistrée en SO₂, dépassent la norme recommandée par l'OMS qui est fixée à 20 µg/m³.

En présence d'eau, le dioxyde de soufre forme de l'acide sulfurique (H₂SO₄) qui contribue, comme l'ozone, à l'acidification de l'environnement [9].

1.4.2. Composés nitriques

L'azote sous forme moléculaire (N₂) est le plus abondant dans l'atmosphère. Chimiquement il est stable et neutre (ne participe pas aux réactions chimiques). Les formes d'azote qui sont chimiquement réactive sont nombreuses : l'oxyde nitreux (N₂O), le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), l'acide nitrique (HNO₃) et l'ammoniac (NH₃). Ces émissions ont lieu principalement sous la forme de NO (90%) et dans une moindre mesure sous la forme de NO₂ [9].

Le monoxyde d'azote est émis lors de la combustion à haute température, tandis que le dioxyde d'azote est émis lors de la combustion à faible quantité. Le NO₂ est principalement produit par l'oxydation du NO dans l'atmosphère. La majeure partie du NO₂ et du NO est produite par les bactéries à l'intérieur du sol pendant la dénitrification, tandis que l'acide nitrique est produit par l'oxydation du dioxyde de soufre dans l'atmosphère, et l'ammoniac provient de sources naturelles [2].

Le NO n'est pas toxique pour l'homme, contrairement au NO₂ qui peut entraîner une altération de la fonction respiratoire et une hyper activité bronchique. Aussi, il peut augmenter la sensibilité des bronches aux infections microbiennes.

Selon des études antérieures, 45% d'oxyde d'azote dans l'atmosphère provient des transports, 30-35 % des centrales électriques et 20 % provient des industries en général [2, 9]. Les régions limitrophes des zones industrielles enregistrent un taux élevé de NO₂, qui atteint la valeur de 90 µg/m³ selon la figure 1.1 comme la ville de Meftah connue par sa cimenterie, le centre d'Alger connue par sa forte population et trafic routier [10]. La figure 1.2 représente une modélisation des émissions des NO_x dans le grand Alger, montrant que les émissions des oxydes d'azote sont localisées dans l'hyper-centre, et dans les régions qui englobent l'autoroute de l'Est, la rocade sud et les régions à forte densité de voies où le trafic est intense

Les NO_x interviennent dans la formation d'ozone troposphérique et contribuent aux phénomènes des pluies acides qui attaquent les végétaux et les bâtiments.

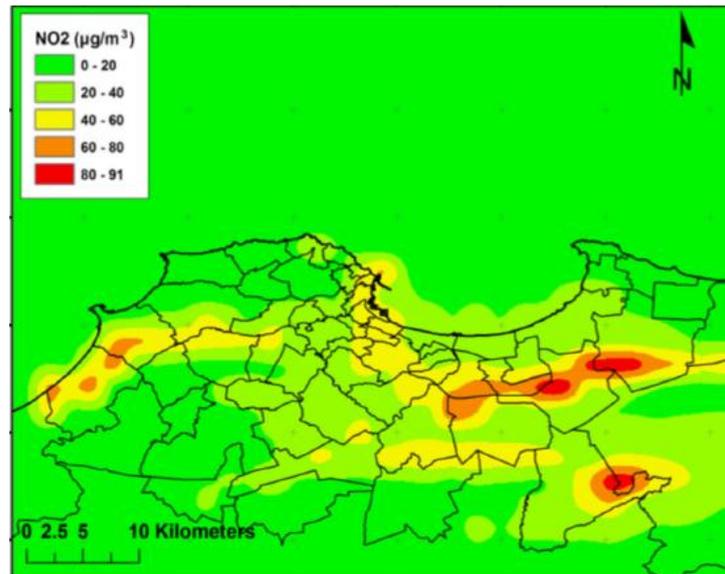


Figure 1.1. Distribution spatiale de la concentration de NO₂ dans la ville d'Alger [9].

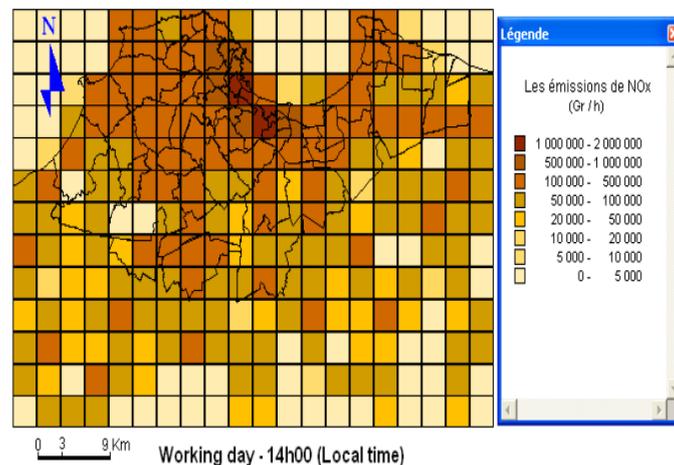


Figure 1.2. Modélisation des émissions des NO_x dans le grand Alger (2006) [11].

1.4.3. Composés carbonés

Les alcanes sont des composés contenant des atomes de carbone liés par une simple liaison de forme générale C_nH_{2n+2}. Quand les alcanes réagissent et perdent un atome d'hydrogène cela engendre la formation de ce qu'on appelle un groupe alkyle. A un niveau d'énergie élevé ce groupe se libère de la liaison chimique et devient un radical libre désigné par un point R. Ils sont instables et donc chimiquement très réactifs et jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique [2].

- **Dioxyde de carbone (CO₂)**, Il provient essentiellement de la combustion de carburant fossile pour le transport, le chauffage et les activités industrielles. L'augmentation de la concentration en CO₂ accroît sensiblement l'effet de serre et contribue à une modification du climat planétaire. [9].

On enregistre une augmentation relativement constante des émissions du gaz carbonique en Algérie de la période 1960 à 2014, atteignant une valeur élevée en 2014 équivalente à 145 400 kt comme est indiquée sur la courbe de la figure 1.3. Statistiquement, ces valeurs ont une structure linéaire qui permet d'estimer les émissions en 2025 aux alentours de 195974 kt.

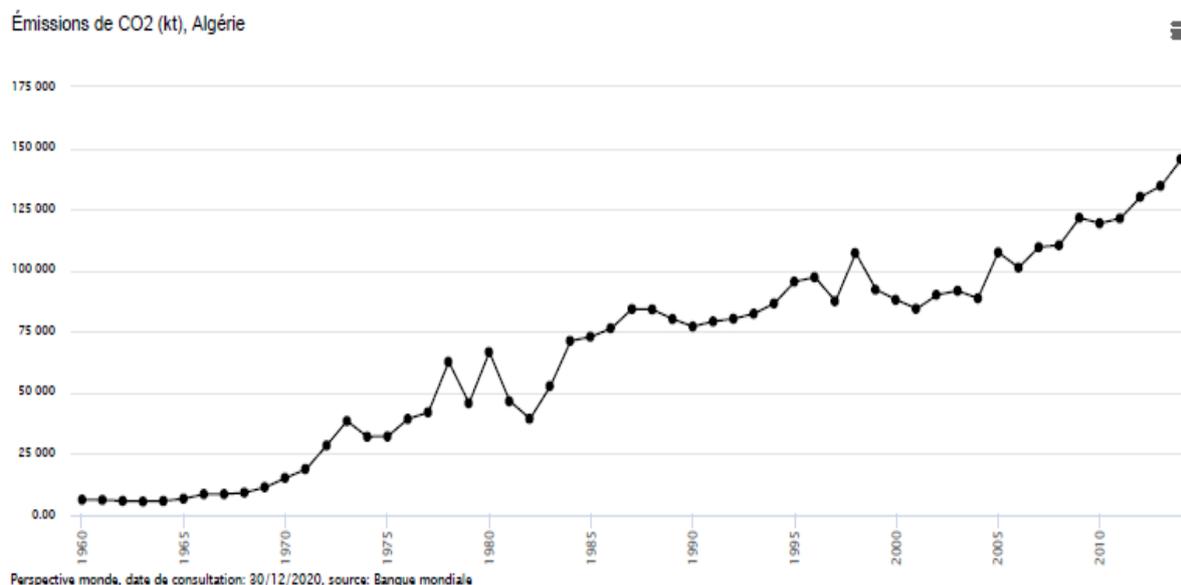


Figure 1.3. Évolution des émissions du CO2 en Algérie de la période 1960 – 2014.

Source : <https://perspective.usherbrooke.ca>.

- **Composés organiques volatils (COV):** proviennent du transport routier (véhicules à essence) ou de l'utilisation de solvants dans les procédés industriels (imprimeries, nettoyage à sec,...) ou dans les colles, vernis, peintures,... Les plus connus sont les BTX (benzène, toluène, xylène). Les effets sont divers selon les polluants et l'exposition. Ils vont de la simple gêne olfactive et une irritation, à une diminution de la capacité respiratoire. Le benzène est un composé cancérigène reconnu.

Les COV interviennent dans la formation d'ozone troposphérique et contribuent au phénomène des pluies acides qui attaquent les végétaux et les bâtiments. [9].

Un échantillonnage d'air en plein centre d'Alger en utilisant des cartouches d'adsorbant (charbon actif), avec un passage d'air de débit de 1l/min pendant la période de circulation (de 08h à 16h), a permis de ressortir que les composés organiques monoaromatiques sont majoritaires avec une teneur allant jusqu'à 40.55 % [12]. La distribution des composés aromatiques trouvés est donnée en histogramme dans la figure 1.4.

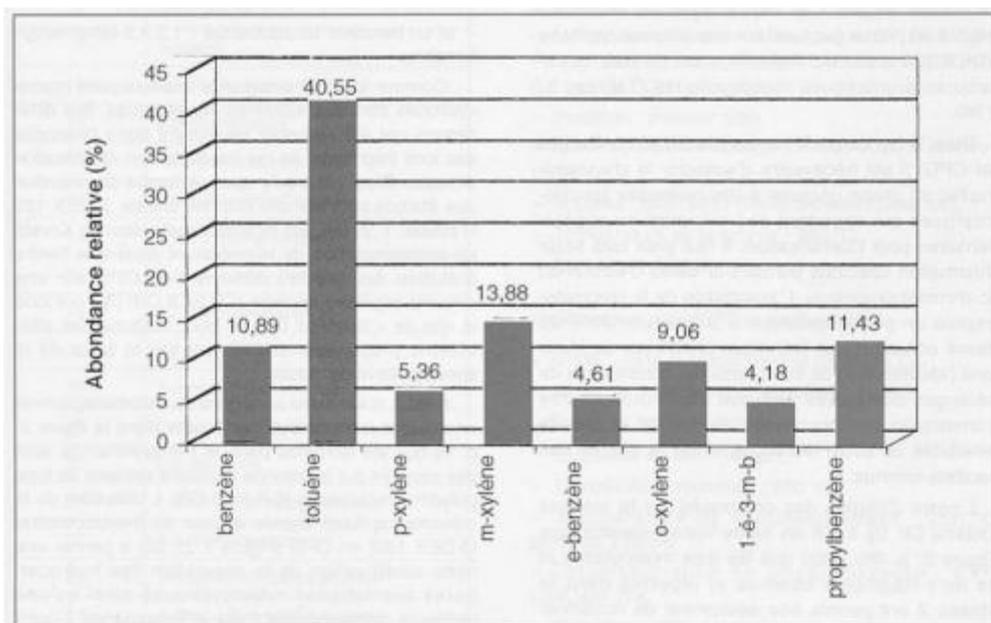


Figure 1.4. Distribution des hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air urbain d'Alger [12].

1.4.4. Composés halogènes

Les composants halogènes présents dans l'atmosphère forment une catégorie assez large qui comprend, entre autres, les hydrocarbures halogénés et les chlorofluorocarbures (CFC) qui ont dans leurs molécules des atomes de carbone, de chlore et de fluor, ainsi que des hydrochlorofluorocarbures (HCFC). Les émissions anthropiques des composés halogènes en 1990 étaient proches des 2,5 Tg [2].

L'attention accordée aux composés halogénés au cours des dernières années était principalement due à leur rôle dans la destruction de l'ozone dans la stratosphère (en particulier le trichlorofluorocarbure CFCl_3 (CFC-11) qui est utilisé comme agent gonflant et CF_2Cl_2 (CFC-12) comme réfrigérant). Les chlorofluorocarbures sont des composés chimiques très stables dans la troposphère. En raison de leur stabilité dans la troposphère, ils restent dans la troposphère pendant de longues périodes, ce qui permet à une partie de ces produits chimiques de se diffuser dans la stratosphère. Ils sont distribués de manière homogène dans l'atmosphère. Leur concentration diminue avec la hauteur en raison de leur photodissociation par rapport au rayonnement ultraviolet d'une longueur d'onde de 225 nm.

1.4.5. Matières particulaires

Les particules en suspension incluant les particules fines et très fines dans l'atmosphère sont composées de suspensions stables de particules solides et liquides, fine (PM_{10}) et très fine ($\text{PM}_{2,5}$). Leur diamètre varie de 2 nm à 100 μm . Il s'agit d'un mélange complexe de nombreuses espèces chimiques différentes provenant de diverses sources. Notamment, les processus mécanique tels que l'érosion et les éruptions. Les PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ proviennent essentiellement de la combustion (industries, chauffage, transport,...) [9, 5].

La concentration de particules dépend de divers paramètres tels que la température, l'humidité relative, l'échange d'air, les réactions chimiques ainsi que de plusieurs autres processus physico-chimiques (condensation, coagulation, nucléation, dépôt, re-suspension) [2].

De plus il s'ajoute l'activité industrielle qui génère une des teneurs importantes en PM (>100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En région urbaine connue pour le trafic routier, on enregistre une valeur de 31.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la capitale d'Alger [13]. Pas loin de la ville, la figure 1.5 démontre une forte concentration des PM₁₀ dans les zones industrielles de la ville d'Alger (Oued Smar, Réghaia et Rouiba démontrées en rouge).

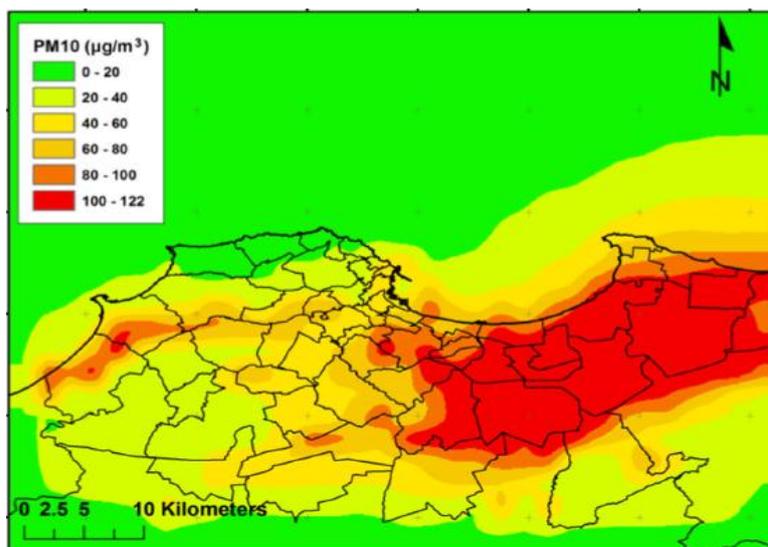


Figure 1.5. Distribution spatiale de la concentration des PM₁₀ dans la ville d'Alger [10].

Les particules sont des agrégats de nombreuses molécules, certaines particules servent de noyau de condensation, d'autres réagissent chimiquement pour adhérer entre elles grâce aux forces attractives de surface, formant ainsi de grosses particules.

1.4.6. Ozone

L'ozone (O_3) est une forme particulière de l'oxygène. Contrairement aux autres polluants, il n'est pas émis par une source particulière mais résulte de la transformation photo-chimique de certains polluants atmosphériques, issus principalement du transport routier, (NO_x et COV) en présence des rayonnements ultra-violet solaires.

Il est formé dans la troposphère libre et dans les couches d'air proche du sol. Ce qui le rend néfaste pour l'être humain et la végétation. Par contre, à la stratosphère (19-30 km d'altitude) il est qualifié de bon ozone puisque il nous protège des rayonnements UV solaire. La concentration d'ozone mesurée loin des sources émettrices est plus élevée que celle mesurée près des sources. De plus elle s'accroît en été, durant les heures chaudes et ensoleillées de la journée. Elle atteint la valeur de 107 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en période chaude (Juillet, Août et Septembre) dans la région nord est de l'Algérie (centre-ville d'Annaba). Cette région est caractérisée par un trafic routier dense surtout en saison estivale [8]. Alors que l'OMS préconise une moyenne de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'ozone a des effets sur la santé humaine, provoque des migraines ($> 150-200$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$), des irritations, la toux et l'altération pulmonaire. Aussi sur les écosystèmes forestiers et agricoles,

de plus ce phénomène de pollution photo-oxydante, est intimement lié à celui des pluies acides [14, 9].

1.4.7. Métaux lourds

L'origine de la présence des métaux lourds en atmosphère provient essentiellement de la combustion des carburants fossiles, de l'industrie sidérurgique et de l'incinération des ordures. Les différents métaux qu'on trouve sont

- **Le Plomb (Pb)** : Il provient principalement des véhicules à moteur, mais la pollution par ce métal tend à diminuer après l'utilisation des carburants sans Pb.
- **Le Mercure (Hg)** : Ses sources naturelles sont les volcans, les dépôts géologiques, et la vaporisation à partir des océans. Aussi, de source industrielle telles que la combustion du charbon, du pétrole, la production de chlore, ...etc. Les actions préventives ont permis de diminuer les émissions de mercure de façon notable au cours des dernières années.
- **L'arsenic (As)** : Il provient, d'une part, des combustibles minéraux solides et dans le carburant lourd, et d'autre part, dans certaines matières premières utilisées notamment dans des procédés comme la production de verre, de métaux non ferreux ou la métallurgie des ferreux.
- **Le cadmium (Cd)** : Il est émis par la production de zinc et l'incinération de déchets essentiellement. La combustion à partir des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et de la biomasse engendre une part significative des émissions.
- **Le chrome (Cr)** : Il provient essentiellement de la production de verre, de ciment, de la métallurgie des ferreux et des fonderies.
- **Le cuivre (Cu)** : Il provient majoritairement de l'usure des caténaires induite par le trafic ferroviaire. Par ailleurs, comme pour les autres métaux lourds, les procédés de la métallurgie des métaux ferreux et non ferreux, le traitement des déchets et la combustion constituent à des degrés divers les principales sources émettrices de cuivre.
- **Le nickel (Ni)** : Il est émis essentiellement par la combustion du fioul lourd qui contient des traces de ce métal.

La pollution des écosystèmes en Algérie par ces métaux, a fait l'objet de plusieurs études dont les recherches ont été menées sur la pollution des eaux, des sols et de l'air [15, 16, 17].

La présence de ces éléments nocifs dans l'air a fait aussi objet d'une étude menée dans la ville de Tiaret, où les recherches étaient menées sur les dépôts de ces éléments sur les feuilles d'arbres situées en zone urbaine, cette dernière est exposée au trafic routier. Les résultats trouvés montrent les teneurs en plomb, en zinc et en cuivre sont, respectivement, de l'ordre de 0,28, 3,97 et 0,092 ppm [18].

Par ailleurs, l'étude de certains métaux lourds associés aux particules atmosphériques totales dans la ville d'Alger, montre qu'elles véhiculent une pollution excessive par les métaux lourds à caractère toxique à savoir, le Cd, Hg, Pb, Cr et Ni. Ils proviennent essentiellement par l'incinération des ordures hospitalières et le trafic routier. Leur concentration fluctue par rapport à la norme exigée par l'organisation mondiale de la santé, et varie d'une saison à une autre. Des teneurs élevées sont enregistrées en saison estivale par rapport à l'hiver dépassant la ligne directrice de l'OMS. Cela est dû à l'augmentation de l'activité humaine en cette saison. Par

ailleurs en hiver, la faible concentration des métaux lourds peut être attribuée aux dépôts humides qui permettent le lessivage des échantillons, ainsi à la vitesse du vent [19, 20].

1.5. Processus de la pollution atmosphérique

Les substances polluantes sont introduites à l'atmosphère et sont dispersées par le vent, diluées par les pluies suivant un processus montré sur la figure 1.6.

- **L'émission**, désigne le rejet des polluants dans l'air provenant de l'activité industrielle, trafic routier, incinération... Elle fait objet d'une réglementation stricte.
- **Le transport**, ces polluants subissent différentes influences extérieures qui les conduisent à se déplacer (hauteur du rejet, topographie du site, climatologie régionale, grands courants de vents, météorologie à grande échelle).
- **La transformation**, peut être provoquée par leur mélange dans l'atmosphère ou par une exposition à des conditions météorologiques particulières. Leur temps de séjour dans l'atmosphère dépend de leur capacité à se déposer sous forme sèche, humide ou à se transformer chimiquement. Ainsi, la combinaison d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils en présence des rayonnements ultraviolets conduit à la formation de l'ozone.
- **L'immission**, désigne les taux de pollution mesurés dans l'air ambiant. Les polluants dits « primaires » sont directement émis et se retrouvent de ce fait en grande quantité près des sources d'émissions. Il s'agit donc d'une pollution dite de proximité. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources, ces polluants primaires diminuent en concentration par effet de transport et de transformation pour laisser place aux polluants secondaires.

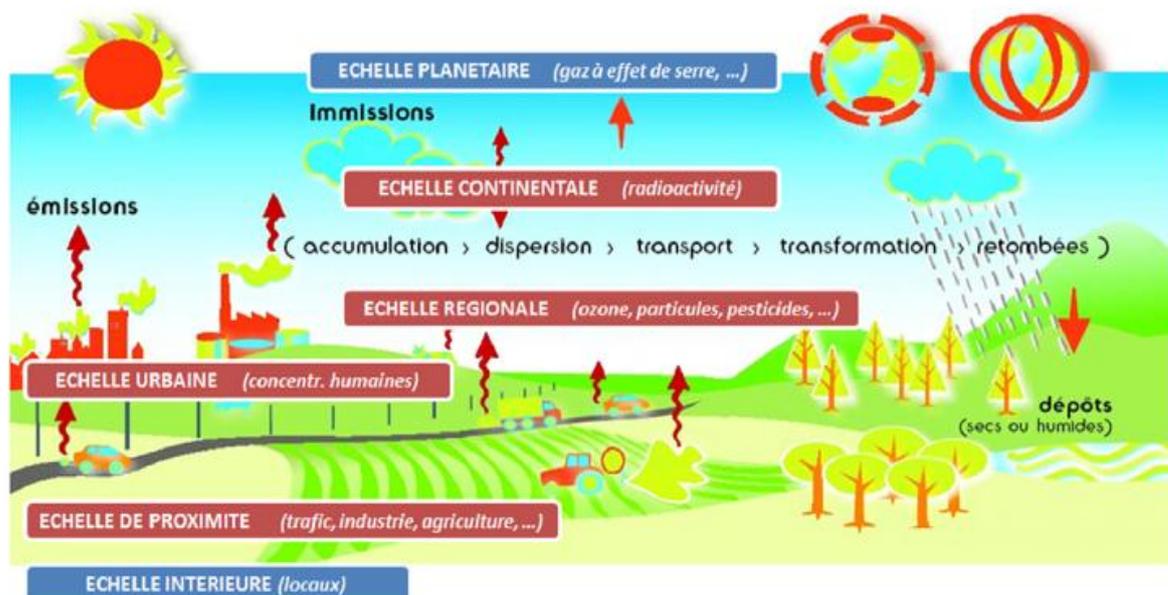


Figure 1.6. Processus de la pollution d'air.

1.6. La pollution atmosphérique en région urbaine

Elle est principalement liée au trafic automobile et affecte la plupart des grandes agglomérations (Alger, Oran, Constantine et Annaba). Les mesures réalisées dans l'agglomération d'Alger indiquent que la concentration de plomb ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) était en 1985 deux fois supérieure à la valeur indicative de l'OMS [21]. Avec l'augmentation du parc automobile qu'a connu cette ville ces dernières décennies n'a fait qu'accroître le taux du plomb émis. Par ailleurs, les fumées noires dégagée ont enregistré une concentration 3 fois plus de la valeur nominée de l'OMS [21]. Avec un parc automobile en constante progression qui se caractérise par une certaine vétusté (70 % du parc a plus de 15 ans d'âge), les concentrations d'oxyde d'azote (NO_x), de monoxyde de carbone (CO) et de composés organiques volatiles (COV) sont en nette augmentation.

L'absence d'une législation adéquate (normes d'émissions) et d'une politique de contrôle de ce type de pollution est responsable de l'accroissement de ces émissions. Le contrôle technique des véhicules exigé depuis 2003, et l'introduction de l'essence sans plomb, a permis de réduire la teneur en plomb, quoique une politique de sensibilisation et de vulgarisation à ce type de pollution n'a été œuvré suffisamment.

La pollution atmosphérique d'origine industrielle constituée essentiellement d'émissions de poussières, de dioxydes de soufre (SO_2) et d'oxydes d'azote (NO_x). Les émissions de poussières sont issus majoritairement des cimenteries implantées à travers le territoire national, ces dernières sont doté d'un électrofiltre afin de réduire les émissions. Le secteur minier (complexe de Djebel Ouk) et les plâtreries sont également, mais à un degré moindre, responsables d'émissions de poussières. L'unité d'ASMIDAL de production d'acide sulfurique, qui est premier responsable des émissions de SO_2 a été fermé, mais reste le complexe d'électrolyse de zinc qui émis ce gaz nocif. Pour les oxydes d'azote, les centrales de production électrique, les raffineries de pétrole et les complexes GNL constituent, après le trafic automobile, les principales sources d'émissions.

1.7. Effet des conditions météorologiques sur la pollution atmosphérique

Les conditions météorologiques influencent étroitement la qualité d'air, en effet, les différents polluants émis au niveau du sol s'accumulent ou se dispersent dans l'atmosphère sous l'action du vent, de la température, de l'humidité ou encore de la pression. La pollution de l'air est liée par l'évolution de ces conditions météorologiques.

1.7.1. Le vent

Le vent est l'un des paramètres météorologiques les plus importants pour le transport et la dispersion des polluants. Il intervient tant par sa direction pour orienter les panaches de fumées que par sa vitesse pour diluer et entraîner les émissions. Les directions et vitesse du vent sont la manifestation du mouvement général de la masse d'air. La pollution sera emportée, en même temps que la masse d'air où elle pénètre, d'autant plus vite que la force du vent sera importante, et ce, dans la direction imposée par celui-ci. La pollution est dispersée d'autant plus vite que la turbulence est élevée.

1.7.2. La température

En situation normale, la température de l'air diminue avec l'altitude (moins 1°C tous les 100m environ). Quand l'air chaud s'élève dans les couches supérieures plus froides, il entraîne avec lui les polluants qui sont ainsi dispersés verticalement.

En hiver, une diminution de la température au niveau du sol peut provoquer la formation d'une « couche d'inversion », notamment par temps clair. Dans ce cas-là, l'air le plus chaud, qui est normalement le plus près du sol, se trouve au-dessus d'une couche d'air plus froid. Il en résulte que la masse d'air qui se trouve près du sol, plus froid et plus lourd, ne peut s'élever et se disperser dans l'atmosphère. La couche d'inversion forme un « couvercle » empêchant les polluants de se disperser.

Les substances provenant des chauffages, des industries et du trafic automobile, s'accumulent à basse altitude. Si le vent est faible, la concentration des polluants peut alors augmenter très rapidement dans des conditions d'inversion de température.

1.7.3. L'humidité

Elle agit sur la transformation des polluants émis. Elle a une influence sur la formation et/ou l'élimination de brouillards acides, issu généralement des acides sulfurique ou nitrique.

1.7.4. Les précipitations

Les précipitations ont un double rôle, elles permettent une bonne dispersion de la pollution atmosphérique mais elles entraînent aussi, au sol les polluants les plus lourds. Généralement, les concentrations en polluants dans l'atmosphère diminuent nettement par temps de pluie. On parle de « lessivage » de l'atmosphère.

1.7.5. L'ensoleillement

Un faible ensoleillement engendre généralement une amélioration de l'indice de qualité de l'air sauf si la température est constante et élevée. Un fort ensoleillement donne par contre généralement une dégradation de la qualité d'air.

1.7.6. La pression atmosphérique

Les basses pressions correspondent généralement à une turbulence de l'air assez forte, ce qui donne de bonnes conditions de dispersion. En revanche, pour les hautes pressions où la stabilité de l'air ne permet pas la dispersion des polluants peuvent entraîner la pollution atmosphérique. Il existe un lien avec la saisonnalité de certains polluants. En outre on cite les particules qui s'accumulent en saison hivernale et la formation de l'ozone dans la saison chaude.

- **En hiver :** les particules fines sont présentes de manière naturelle dans l'environnement (érosion, éruptions volcaniques...) ou du fait des activités humaines, notamment le trafic routier ou le chauffage. Ainsi, lorsque l'hiver arrive, les concentrations en particules grimpent systématiquement dans l'atmosphère, du fait des conditions météorologiques particulières (températures froides, variation importante entre le jour et la nuit, absence de vent, anticyclone...) conduisant à un usage important du chauffage.

- **En été :** l'ozone résulte de la transformation photochimique de certains polluants sous l'action des rayons UV du soleil. De fait, les plus fortes concentrations d'ozone apparaissent l'été, période où le rayonnement solaire est le plus intense, en périphérie des zones émettrices

des polluants primaires (oxydes d'azote, composés organiques volatils...), qui peuvent être transportées sur de longues distances.

1.8. Impact de la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique a des conséquences préjudiciables sur les écosystèmes, les êtres vivants qui peuplent notre planète, la végétation, les bâtiments et patrimoine. Ces effets peuvent être ressentis à différentes échelles géographiques, ce qui engendre des répercussions économiques cruciales.

La surveillance des polluants peut indiquer des altérations de l'environnement. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'impact de la pollution atmosphérique à plusieurs niveaux. De plus de son effet sur la santé de l'être humain et les maladies graves qui lui causent. Des recherches ont été menées sur d'autres aspects à savoir : son influence sur le sol, sur la végétation, sur les matériaux, bâtiments et patrimoine...etc.

1.8.1. Impact de la pollution sur les écosystèmes

L'étude de l'influence de la pollution atmosphérique sur le sol est limitée par la différence de la composition du sol et de son utilisation qui n'est pas constante. Une approche adaptative est conçue pour fournir des informations précises sur le suivi de la pollution sur les sols. L'étude menée à Sao Paolo (au Brésil) sur une zone de superficie de 81 km², située entre deux ports industriels. L'irrégularité de la répartition des forêts, des terres arables, des pâturages et des zones résidentielles a empêché d'avoir une relation distincte entre l'écosystème et l'effet de la pollution. Bien qu'un complément des observations du sol a permis de distinguer les modèles de pollution à court terme et d'évaluer les changements de l'impact des particules dans la zone étudiée [22].

Lors des forts épisodes de pollution à l'ozone, des nécroses ou des tâches apparaissent sur les feuilles des arbres, avec un affaiblissement des organismes et un ralentissement de la croissance, et à terme cela impacte le rendement des cultures agricoles.

L'effet des NO_x et du SO_2 ont altéré les pluies, les neiges, les brouillards qui sont devenus plus acides ce qui a engendré la perte des éléments minéraux nutritifs des sols. Cela a causé un déséquilibre de l'écosystème [23]. Pour la banlieue d'Alger, qui est une région considérée urbaine, la pollution d'air par des particules fine d'azote et de soufre s'estime à 78.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et la teneur des chlorures atteint 3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui influe sur la composition de l'aérosol marin [24]. Cette élévation en teneur des particules nocives à l'environnement se traduit en général par un appauvrissement de la biodiversité puis par la perturbation du fonctionnement général des écosystèmes.

1.8.2. Impact de la pollution sur la santé

Dans le contexte des agglomérations en milieu urbain, la qualité de l'air est une question importante, les composés organiques volatils toxiques et les particules fines sont une menace à la santé humaine, causant le cancer, la leucémie, la malformation fœtale et l'avortement. Il est donc important de développer des technologies permettant d'atténuer la pollution de l'air intérieur afin d'éviter les effets néfastes. Par ordre de gravité croissant, ces effets à court terme

concernent des symptômes respiratoires, une baisse de la fonction respiratoire ou des épisodes infectieux survenant chez le sujet sain, une crise d'une pathologie préexistante, respiratoire et/ou cardiaque conduisant éventuellement au décès [25].

1.8.3. Impact de la pollution atmosphérique sur les bâtiments et patrimoine

Au cours des dernières décennies, de nombreux chercheurs ont étudié la relation entre la pollution de l'environnement et les phénomènes de dégradation du patrimoine bâti, en raison sa nocivité accrue.

Des dépôts de croute noire de carbone ont été observés sur des bâtiments anciens. L'étude de cette croute par moyen de techniques de caractérisation conventionnelles a montré la présence signifiante d'éléments lourds tels que le plomb et zinc qui sont due au trafic routier intense que connaissent les villes urbaines [26, 27]. Dans la ville d'Alger, considérée comme région urbaine avec un trafic routier intense émis l'équivalent de $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de plomb annuellement dépassant la valeur guide l'OMS ($0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$) ce qui va élever le taux de la pollution atmosphérique [28]. En plus de la contenance des substances nocives, ces poussières absorbent le rayonnement solaire et contribuent au réchauffement de l'atmosphère à l'échelle régionale et mondiale [29].

1.8.4. Impact de la pollution atmosphérique sur l'économie

Les plus importants dommages causés par la pollution atmosphérique concernent la santé. L'impact de la pollution atmosphérique urbaine dans les grandes villes influe principalement la santé publique. L'évaluation des coûts repose à la fois sur les enquêtes de santé (mortalité et morbidité) conduites en Algérie et sur les estimations d'espérance de vie effectuées par la Banque Mondiale.

Les estimations des deux approches se rejoignent, le total étant évalué à 0,82% du PIB. La pollution de l'air entraîne aussi une détérioration de la qualité de la vie. Cette perte de bien-être a été distinguée là où les ménages algériens vivant en zones urbaines, industrielles et près des décharges. L'impact pour améliorer la qualité de l'air et prévenir la dégradation des immeubles s'élève à près de 0,12 % du PIB [21].

1.9. Effet de la pollution atmosphérique sur les matériaux

Les principaux effets des polluants atmosphériques sur les métaux sont la corrosion de la surface, avec perte éventuelle du matériau, et l'altération des propriétés électriques des métaux. Trois facteurs influencent le taux de corrosion des métaux : le type du polluant, le taux d'humidité et la température. Le rôle de l'humidité dans la corrosion des métaux et d'autres surfaces est double : l'humidité de surface agit comme solvant pour les confinements et pour les métaux, elle est considérée comme un milieu pour l'électrolyse. La présence d'ions sulfate et chlorure accélère la corrosion des métaux. Les surfaces métalliques peuvent être mouillées de façon répétitive sur une période de temps, du fait que l'humidité varie.

Plusieurs études ont été menées pour établir un lien entre l'exposition à la pollution atmosphérique et la corrosion des métaux. En utilisant le changement de poids comme moyen d'évaluation de la corrosion due à la pollution atmosphérique, les résultats indiquent des taux

de corrosion plus élevés près des zones industrielles où se trouvent une raffinerie de pétrole et des installations de fabrication d'engrais et d'acide sulfurique. On a également constaté que la corrosion était plus importante dans les centres villes que dans les banlieues [30].

Les métaux non ferreux sont également sujets à la corrosion, mais dans une moindre mesure que les métaux ferreux.

Le zinc est souvent utilisé comme revêtement protecteur sur le fer pour former du fer galvanisé. En milieu industriel exposé au SO_2 et à l'humidité, ce revêtement de zinc est sujet à une corrosion suffisante pour détruire sa capacité de protection.

L'aluminium présente une bonne résistance à la corrosion en présence des sulfates (SO_2). Quant aux alliages d'Aluminium, ils ont tendance à former un film protecteur à la surface. En laboratoire, l'exposition d'aluminium aux sulfates concentrés (280 ppm) engendre sa corrosion à une humidité supérieure à 70%. Résultant ainsi la formation de poudre d'aluminium contenant le soufre.

Le cuivre et l'argent qui sont largement utilisés dans l'industrie électronique, ont aussi tendance à former une couche protectrice. Cependant en présence de H_2S , une couche contenant le soufre se forme et augmente par conséquent la résistance aux contacts électriques [3].

1.10. La corrosion

1.10.1. Définition de la corrosion

La corrosion métallique englobe toutes les interactions d'un métal ou d'un alliage (solide ou liquide) avec son environnement. Elle a été définie comme une détérioration indésirable d'un métal ou d'un alliage qui affecte négativement les propriétés du métal devant être préservées. Elle se manifeste d'un retour des métaux à leur état thermodynamiquement stable sous forme d'oxydes, hydroxydes ou sels.

L'acier, lorsqu'il est exposé à une atmosphère industrielle, réagit pour produire la rouille, de composition approximative $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, qui n'adhère pas pour former une barrière protectrice qui isole le métal de l'environnement. La réaction se déroule à une vitesse presque linéaire jusqu'à consommation complète du métal. La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps, ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps.

L'étude de la corrosion consiste essentiellement en l'étude de la nature et le taux des produits de corrosion. Il est évident que le comportement des métaux et des alliages dans la plupart des environnements est directement lié à la solubilité, la structure, l'épaisseur, l'adhérence des composés métalliques solides qui se forment au cours de la corrosion ainsi que la nature de l'environnement.

1.10.2. L'acier

L'acier au carbone est très largement utilisé dans plusieurs domaines industriels, notamment dans l'industrie aéronautique et la construction spatiale, en raison de sa disponibilité et de ses excellentes propriétés mécaniques et physiques. Les aciers de construction sont des aciers dit doux composé de 0.20 % de carbone de type S235 JR, dont l'ancienne dénomination, encore couramment répandue, était E24 ou A37 où la lettre A est suivie de la valeur minimale de la charge de rupture exprimée en daN/mm^2 . Ils ont une limite élastique de 235MPa avec une

dureté de 37 à 40 kg et les aciers mi-durs appelés C40/45+C avec une dureté de 60 kg. Les aciers développent une certaine dureté par ajout d'un certain nombre d'éléments. Ils contiennent environ 18 % de nickel (Ni), 8 à 12 % de cobalt (Co), et 4 % de molybdène (Mo) et très faible teneur en carbone (<0,03 %), ainsi que le titane (0,20 à 1,80 %), et l'aluminium (0,10 à 0,15 %). Cela permet d'éviter l'oxydation, la déformation et la fissuration qui se produisent souvent lors d'un traitement thermique classique.

Le tableau 1.2 regroupe le type d'acier avec la composition massique de ses éléments.

Tableau 1.2. Type d'acier et pourcentage massique de leurs éléments [31].

Qualité	C (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)
Extra – doux	0.15	0.4	0.04	0.03	0.02
Doux	0.25	0.4	0.04	0.03	0.02
			0.06	0.10	0.03
Mi – doux	0.35	0.4	0.06	0.15	0.03
Mi – dur	0.45	0.5	0.06	0.20	0.03
Dur	0.55	0.6	0.06	0.25	0.03
Extra – dur	0.65	0.7	0.06	0.3	0.03

L'élaboration de l'acier se fait dans un haut fourneau où la matière première provient d'un minerai de fer et de coke avec réduction du carbone dans un convertisseur. La récupération de l'acier connu par le recyclage se fait dans des fours électriques. La mise en forme de l'acier par le laminage chaud qui est une technique très puissante permet d'obtenir une multitude de forme de l'acier utilisé dans diverses applications.

1.11. Type de corrosion

1.11.1. Corrosion sèche

Elle se manifeste par une dégradation d'un matériau dans un environnement chimiquement réactif sous l'effet d'une haute température, et éventuellement de contraintes mécaniques. Cette dégradation se déroule en l'absence de phase liquide jouant le rôle d'électrolyte, elle se développe sous l'action des gaz (O₂, H₂S et CO₂). L'absence d'électrolyte impose, pour que ce type de corrosion soit actif, une température élevée, d'où la nomination de corrosion à haute température ou oxydation thermique. Elle concerne généralement les machines thermiques pour le transport, transformation d'énergie, industrie nucléaire, industrie chimique, métallurgie... En pratique, la corrosion sèche des matériaux ne peut pas être évitée, néanmoins il faut la contrôler. La vitesse de corrosion maximale exprimée en récession de métal, est de 0,25 mm/an [32]. On suppose dans ce cas que la vitesse de corrosion est constante (loi cinétique linéaire).

1.11.2. La corrosion aqueuse

La corrosion en phase aqueuse fait intervenir les phénomènes suivants : une oxydation du métal au niveau des sites anodiques, une réduction d'espèces en solution au niveau des sites cathodiques, une conduction ionique via l'électrolyte entre les deux sites pour l'acheminement des espèces, une conduction électronique au sein du métal pour le transfert des électrons

entre les deux sites. Les sites anodiques et cathodiques peuvent être séparés physiquement. Le potentiel électrochimique du métal dépend souvent de la concentration en H^+ , autrement dit du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix. Ces diagrammes permettent de prévoir des informations relatives à la stabilité des espèces chimiques et aux équilibres thermodynamiques qui peuvent se manifester entre elles. La Figure 1.7 présente le diagramme potentiel-pH du fer.

Plusieurs domaines sont distingués :

- Corrosion du métal : zones où le fer est soluble sous forme d'ions (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ;
- Immunité du métal : zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe) ;
- Passivation du métal : zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : région délimitée par les droites parallèles.

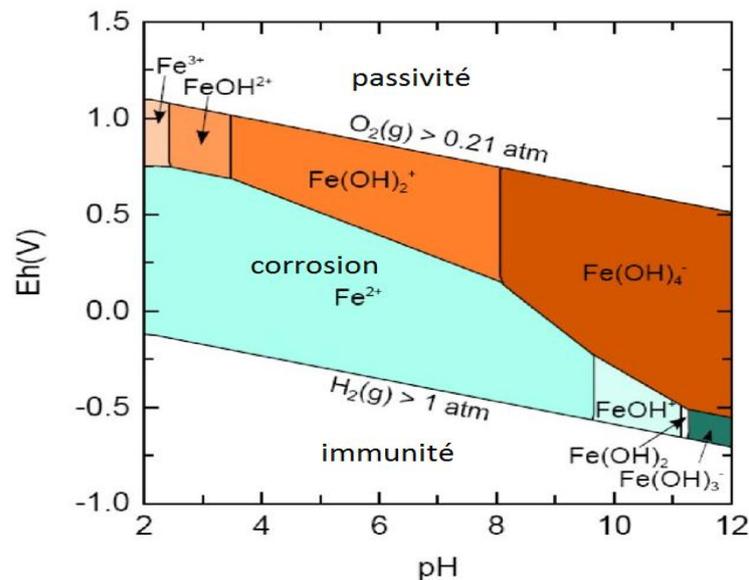


Figure 1.7. Diagramme de Pourbaix du fer ($T = 25\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$).

1.11.3. La corrosion atmosphérique

Elle désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte [33]. La vitesse de corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte. Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

Elle a lieu par le biais d'un procédé électrochimique dans une cellule de corrosion qui doit contenir :

- Anode métallique ;
- Cathode métallique ;
- Conducteur métallique entre l'anode et la cathode ;
- Un électrolyte en contact avec l'anode et la cathode.

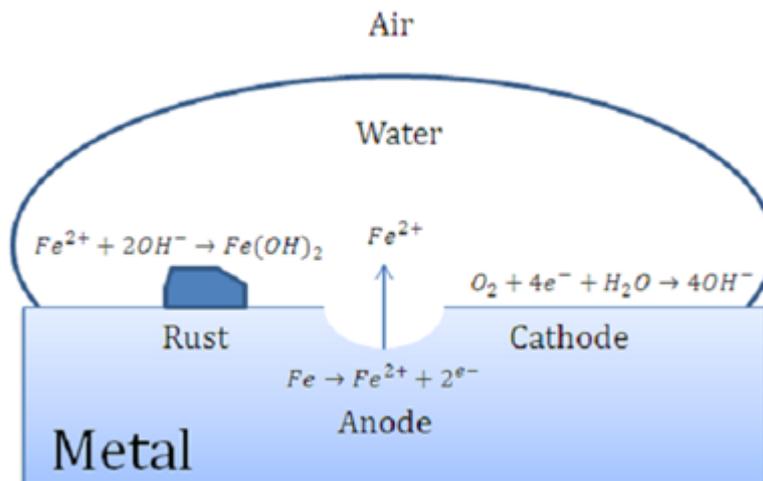


Figure 1.8. Illustration de procédé de corrosion sur la surface de fer.

Pour que la cellule soit fonctionnelle, il faut qu'il y est un gradient de potentiel entre les électrodes, ou différences de concentration de la solution, qui généralement due à la solubilité de l'oxygène dans l'eau naturelle. D'ailleurs si la surface du métal n'est pas homogène ceci peut initier la corrosion sur la surface du métal [34].

La corrosion atmosphérique a lieu en présence de quantité abondante d'oxygène. La formation de films insolubles, la présence d'humidité, et de dépôts atmosphériques deviennent des facteurs déterminants. La présence de contaminants tels que les composés de soufre et ses particules de sel affecte également la vitesse de corrosion. Néanmoins, la corrosion atmosphérique est principalement électrochimique, plutôt qu'une attaque chimique directe par les éléments.

Les zones anodiques et cathodiques sont généralement assez petites et rapprochées, de sorte que la corrosion est apparemment uniforme plutôt que sous la forme de piqûres sévères. Les anodes et les cathodes existent sur toutes les surfaces en acier. Les imperfections de surface, l'orientation du grain, le manque d'homogénéité du métal, la variation de l'environnement, le cisaillement localisé et le couple pendant la fabrication, l'échelle du broyeur et la rouille du fer rouge existante produiront anodes et cathode. C'est un système relativement compliqué, composé de métal, produits de corrosion, électrolyte de surface, et l'atmosphère.

La plupart des métaux, exposés à l'atmosphère à température ambiante, pratiquement sans humidité, formeront un film d'oxyde. Si le film d'oxyde est stable, le taux de croissance s'arrête et le film d'oxyde atteint une épaisseur maximale de 1 à 5 mm, protégeant le métal.

La corrosion atmosphérique peut être divisée en deux catégories : la corrosion atmosphérique «en décharge», qui se produit en présence de vapeur d'eau et de traces de polluants et la corrosion atmosphérique «humide» qui se produit lorsque la pluie ou d'autres formes d'eau sont polluantes. Pour que la corrosion atmosphérique se produise, l'eau doit être présente. Les condition atmosphériques sont définies, non seulement en terme de température, humidité et contaminants, mais aussi en terme de mode d'écoulement d'eau (continu ou pulvérisé), de déversement et de rejets d'eau ou produits chimique.

La vitesse de corrosion est affectée par les conditions atmosphériques locales, de ce fait on peut distinguer quatre types majeurs d'atmosphères : rurale, industrielle, urbaine et marine [35].

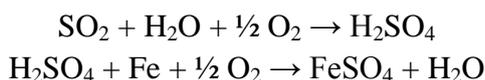
- l'atmosphère rurale est généralement caractérisée par une exploitation agricole sous forme de ferme, avec peu ou absence totale d'industrie. Le problème de corrosion atmosphérique est relativement faible.
- En atmosphère industrielle, le facteur majeur est la contamination par l'oxyde de soufre. La combustion des combustibles conventionnels génère l'oxyde de soufre qui est converti dans climat humide en acide sulfureux ou sulfurique. De plus plusieurs substances nocives peuvent être engendrées provenant des impuretés des combustibles fossiles. La corrosivité de l'atmosphère industrielle peut diminuer en s'éloignant de ces zones industrielles.
- L'atmosphère urbaine, même exemptes de pollution industrielle, fait objet de pollution du trafic routier et à la combustion des carburants fossiles. Il en résulte la formation d'oxydes d'azote, qui peut être oxydé en acide nitrique. Par contre les hydrocarbures ont le potentiel de générer du dioxyde de soufre, qui est transformé en acide sulfurique et sulfureux en présence d'humidité.
- Dans le cas de l'atmosphère marine la substance nocive provoquant la corrosion est le chlore qui peut se déposer sur la surface exposée.

Il faut noter qu'il n'y a pas de ligne de démarcation claire entre ces types d'atmosphère. Dans de nombreux cas, il n'y a pas de zone purement rurale ou urbaine. La contamination provenant de zones industrielles ou marines peut se retrouver dans ces zones en raison des vents et d'autres conditions atmosphériques qui prévalent.

En raison de ces conditions variables, un matériau résistant à la corrosion atmosphérique dans une zone peut ne pas l'être dans une autre.

1.12. Corrosion atmosphérique du fer

Lors de son exposition à l'environnement externe, le fer est fortement réactif, ceci étant dû à sa tendance à former de l'oxyde de fer, cette dégradation du fer étant connue sous le nom de corrosion. Elle va générer un courant électrique très faible [33]. Ce phénomène dépend étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité. Les principaux polluants contenus dans l'air ambiant sont le dioxyde de soufre SO_2 , les différents oxydes d'azote NO_x , les chlorures Cl^- et les poussières. Du point de vue de la corrosion, les chlorures (présents dans les régions maritimes) et le SO_2 (provenant de la combustion du charbon et du pétrole) sont les espèces les plus importantes. Le SO_2 est responsable des pluies acides car il forme, en réagissant avec l'eau l'acide sulfurique, par réaction de ce dernier avec le fer on obtient le sulfate ferreux selon les réactions chimiques suivantes :



L'humidité relative détermine le degré d'humidité à partir duquel la condensation nécessaire pour la formation du film d'électrolyte à la surface du métal. Cette condensation se produit en théorie pour une humidité relative de 100%, mais peut, sous certaines conditions, se manifester à la surface d'un métal pour des valeurs inférieures. La Figure 1.9 montre l'évolution de la corrosion d'un acier en fonction de l'humidité relative pour une atmosphère polluée par 0,01%

de SO_2 . On constate ici que la corrosion devient importante dès que l'humidité relative atteint 60%.

Bien que dans des environnements relativement moins pollués (rural ou urbain), la corrosion résultante est faible et la période de stabilisation est donc prolongée. Ce comportement est causé par les propriétés de la formation de rouille sur la surface du métal qui impliquent les propriétés chimiques et mécaniques des produits de corrosion.

La vitesse de corrosion étudiée sur des échantillons exposés en région urbaine durant une année, a montré qu'elle est élevée en saison pluvieuse. Cela suggère que le film protecteur formé lors de l'exposition est régulièrement lavé par la pluie, ce qui maintient la surface métallique fraîche exposée à une corrosion supplémentaire [37].

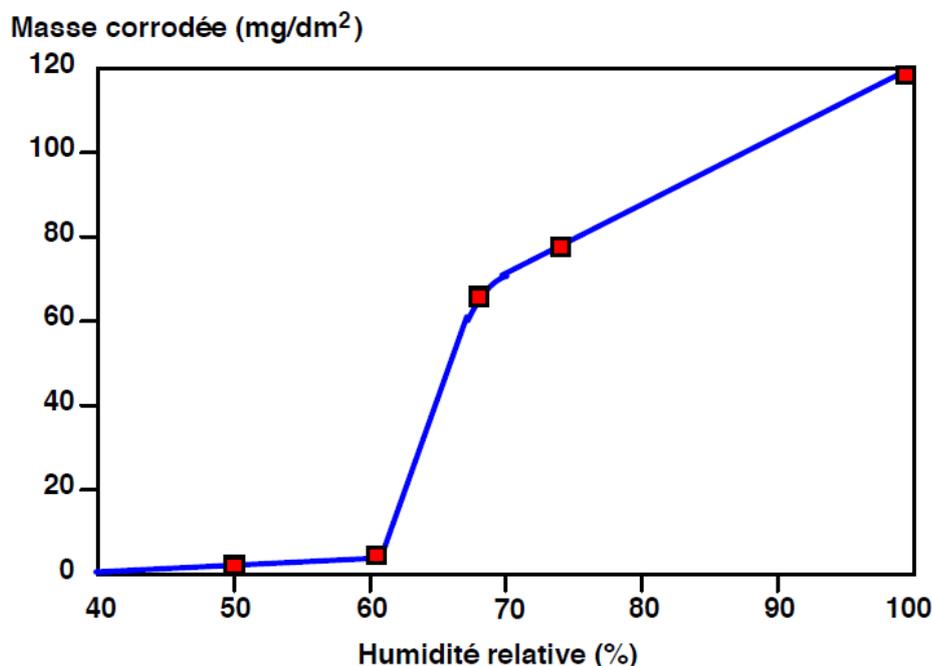


Figure 1.9. Masse d'acier corrodée en fonction de l'humidité relative essai de 55 jours en présence de 0,01% SO_2 [36].

L'analyse morphologique de la surface joue donc un rôle important dans l'observation de la phase formée, de la composition chimique et du micro-aspect physique de la couche de rouille. La morphologie de la surface corrodée a montré une dissimilitude selon la nature de l'environnement, ce qui informe qu'il y a une différence d'hydroxydes formés après l'exposition à l'atmosphère.

En atmosphère urbaine, la rouille apparaît uniforme et compacte. La morphologie est observée comme une grande fleur, par contre en milieu marin des structures de plaque fine, de rosette, de forme de cigare, et les structures globulaires se sont observées sur la surface corrodée [38, 39]. Les éléments contaminants ont été détectés par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDS) qui est reliée à la microscopie à balayage. Les contaminants trouvés sont le silicium, l'aluminium, le soufre, le chlore, le potassium et le calcium. Le soufre et le chlore sont les contaminants corrosifs les plus importants dans les stations urbaines et marines. La plus grande quantité est présente sur la face arrière des échantillons, car ils sont protégés de la pluie [39].

Le Cl pénètre facilement à travers la rouille et favorise la formation et la stabilisation de l'akagénite. Cet oxyhydroxyde a une structure en tunnel qui fonctionne comme un réservoir de Cl et contribue à développer une rouille non protectrice [40]. Quant à la présence de l'oxyde de soufre (SO₂) à des concentrations faibles, il tend à stabiliser le taux de corrosion à un niveau acceptable, par contre pour une concentration élevée, la corrosion augmente sévèrement [41].

1.13. Facteurs affectant la corrosion atmosphérique

Généralement, l'électrolyte associé à la corrosion atmosphérique est l'eau résultant de la pluie, du brouillard, de la rosée, de la fonte de la neige ou de l'humidité élevée. Un électrolyte n'étant pas toujours présent, la corrosion atmosphérique est considérée comme un processus discontinu. Elle n'a lieu que pendant la période de mouillage [42, 43]. Elle peut être exprimée par la relation :

$$K = \sum_I^n t_n v_k (n) \quad (1)$$

K= effet de corrosion accumulé

t_n= temps de mouillage

v_k= vitesse de corrosion moyenne durant une période individuelle d'humidité.

De plus, il existe d'autres facteurs qui peuvent altérer la corrosion atmosphérique comprenant les conditions initiales d'exposition, masse des échantillons, vitesse du vent, l'abri, nature du produit de la corrosion et les polluants présent (connus et méconnus) [23].

1.13.1. Temps de mouillage

Il représente la durée et la fréquence durant laquelle la surface du métal est recouverte par un film d'eau qui pourrait déclencher une réaction de corrosion atmosphérique. La durée totale de mouillage (T_{tw}) peut être divisée en période dont le métal est humidifié dû à l'adsorption de la vapeur d'eau sur la surface (T_{ad}) et la période où la surface est recouverte par une couche d'eau (T_{ph}) résultant de pluie, brouillard, neige. Expérimentalement, il est très difficile de distinguer entre ces deux périodes.

$$T_{tw} = T_{ad} + T_{ph} \quad (2)$$

1.13.2. Mesure du temps de mouillage

Il peut être déterminé soit par des mesures météorologiques de température et d'humidité, ou bien par électrochimie. Méthodologiquement, l'humidité doit être supérieure à 80% à 0°C, cependant, le temps déterminé ne peut pas être représentatif car ne prend pas en considération la nature du métal, la pollution, les produits de corrosion. L'électrochimie donne directement la mesure du temps de mouillage. La cellule consiste de fine électrodes métallique séparatrices (0.5 – 1 mm), les séparateur isolant sont fin de 0.1 à 0.2 mm. Une fois que la couche aqueuse est suffisamment épaisse pour accélérer la corrosion, un courant électrique est généré. Le temps de mouillage est déterminé par le temps ou le courant de la cellule excède une certaine valeur.

1.13.3. Pluie

La pluie a un double effet sur la corrosion métallique des métaux. D'une part elle forme une couche d'humidité sur la surface en ajoutant des stimulants de corrosion sous forme de H^+ et SO_4^{-2} . D'autre part, elle a un effet nettoyant des polluants qui se sont déposés durant la période sèche. La valeur du pH de la pluie indique le degré de corrosion. Si le pH est ≤ 4 , la corrosion est accélérée par la dissolution de la couche protectrice.

1.13.4. Température

L'effet global de la température sur la vitesse de corrosion est relativement complexe. Il apparaît que pour une exposition à long terme, la température a un effet négligeable.

A humidité constante, quand la température s'élève la vitesse de corrosion augmente comme résultat d'augmentation de la réaction électrochimique et chimique. Inversement, peut réduire la vitesse de corrosion, par évaporation de la surface humidifiée ainsi la réduction de la solubilité de l'oxygène et autre gaz corrosifs dans la couche d'électrolyte.

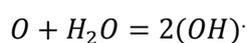
1.13.5. Nature des produits de corrosion

La vitesse de corrosion est influencée par la nature des oxydes formés qui peuvent jouer le rôle de protecteurs contre la corrosion, ainsi de leur composition qui dépend de la solubilité des métaux dans la couche électrolyte. La couche formée peut être cristalline ou amorphe.

1.13.6. Présence de polluants

La pollution est un facteur majeur affectant la vitesse de corrosion. Dans un environnement où la pollution atmosphérique est faible, la vitesse de corrosion est relativement insignifiante. La présence de polluants comme les oxydes d'azote (NO_x), des composants contenant soufre ou chlorure stimule la corrosion.

Il a été prouvé que les constituants gazeux tel que : O_2 , H_2O_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 , HNO_3 , HCl , Cl_2 et $HCOOH$, ont une contribution significative sur la corrosion atmosphérique. Ces espèces sont réactives et leur durée de vie est limitée par leur capacité à réagir avec les oxydants atmosphériques, principalement le radical hydroxyle ($OH\cdot$). Ce dernier est généré par la dissociation de O_3 et la réaction subséquente de l'atome d'oxygène riche en énergie et électroniquement excité O et de la vapeur d'eau.



1.14. Mécanisme de la corrosion atmosphérique

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion. Cette réaction de formation de la rouille est très rapide. La corrosion atmosphérique se produit selon un processus composé de trois majeures étapes qui sont liées à la variation de l'épaisseur de l'électrolyte recouvrant la surface d'acier. Evans et Taylor [44] ont supposé que le cycle humide - sec contrôle la condensation et

l'évaporation de l'électrolyte à la surface de l'objet, ceci a été démontré par Stratmann [45]. La figure 1.10 montre l'évolution de la corrosion du fer durant le cycle humide – sec.

La première étape, appelée étape de mouillage, correspond à une augmentation de l'épaisseur de l'électrolyte (voir figure 1.11(a)). Elle est caractérisée par une consommation de fer supérieure à celle d'oxygène [45]. Elle implique qu'au moins une phase constitutive de la couche de produit de corrosion est capable, en contact avec le métal, de consommer l'électron produit par la réaction anodique d'oxydation du fer en se réduisant et en formant ensuite une phase conductrice réduite [45].

Dans la seconde étape appelée l'étape humide, l'épaisseur de l'électrolyte est stable (à environ plusieurs dizaines de micromètres) et la réaction cathodique lors de l'oxydation du fer correspond à la réduction de l'oxygène dissout en solution aqueuse dans les pores de la rouille (voir figure 1.11(b)).

Enfin dans la dernière étape dite étape de séchage, la diminution de l'épaisseur de la couche d'électrolyte entraîne la précipitation de nouveaux oxydes et hydroxydes de fer. Les réactions électrochimiques sont ainsi arrêtées et la phase réduite en contact avec l'oxygène gazeux de l'atmosphère est réoxydée (voir figure 1.11(c)). Les processus de corrosion sont arrêtés jusqu'à ce qu'un nouveau cycle commence.

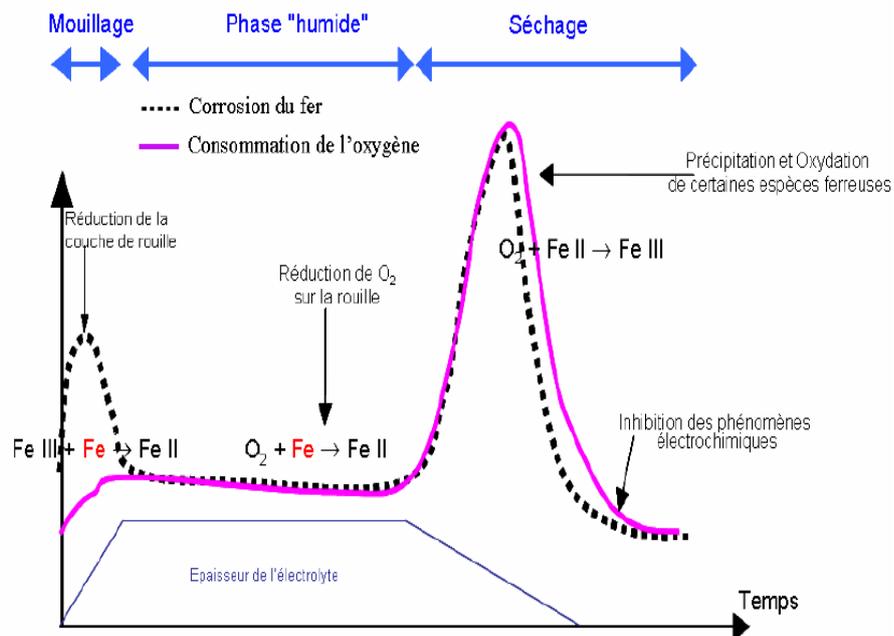


Figure 1.10. Corrosion atmosphérique du fer : cycle phases d'humidification – séchage [45]

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion. Cette réaction de formation de la rouille est très rapide.

La corrosion atmosphérique pose un sérieux problème. La plupart des surfaces métalliques propres permettent la liaison de l'eau soit sous forme moléculaire ou bien dissociée. L'oxygène dans la molécule d'eau agit comme une base de Lewis (paire d'électron), dont la liaison ait lieu suite à un transfert de charge net de la molécule d'eau à la surface. Dans le cas dissocié, la force motrice est la formation de liaison métal-oxygène ou métal hydroxyle [42].

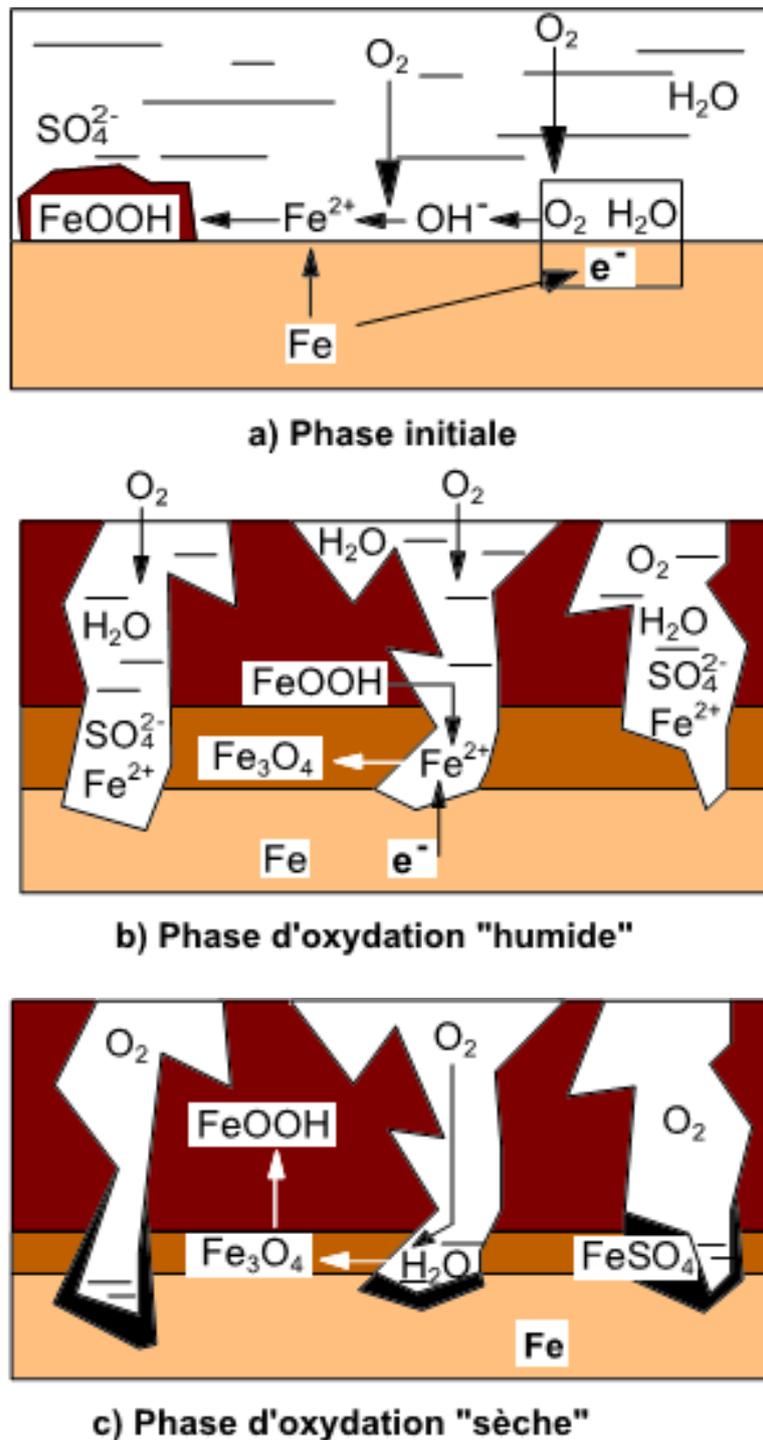
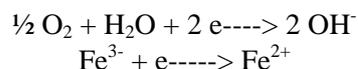


Figure 1.11. Différentes phases du mécanisme de la corrosion atmosphérique.

Lorsque des oxydes de métaux sont présents, l'eau peut être adsorbée sous forme dissociative ou moléculaire. La première couche adsorbée est très immobiles, par rapport à la deuxième et troisième qui sont aléatoirement orientées.

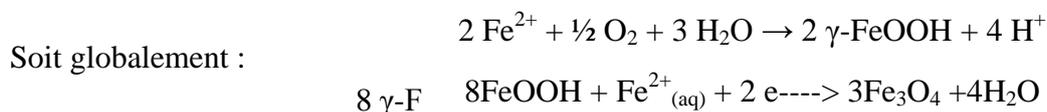
La réaction de corrosion atmosphérique peut être décrite par une série d'équations [33, 35, 42, 46].

Dans un premier temps, l'oxygène de l'air diffuse à travers le film liquide et se réduit en ions OH⁻ à la surface du métal tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux Fe²⁺ qui passent en solution dans l'électrolyte, selon la réaction chimique suivante :



Les ions ferreux en solution réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former la lépidocrocite γ -FeOOH. Il en résulte une élévation de pH causant la précipitation de produits de corrosion près de l'anode.

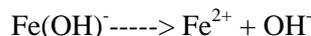
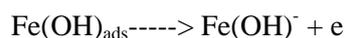
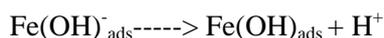
Plus la couche de γ -FeOOH devient importante et plus la réaction se ralentit car d'une part la surface de fer "active" diminue et d'autre part la diffusion de l'oxygène est limitée par la présence de la couche de γ -FeOOH. Il se produit alors la réduction de la rouille ferrique en magnétite selon la réaction suivante :



Dans l'autre coté à l'anode a lieu la réaction suivante qui suit plusieurs processus selon le milieu acide ou neutre :



Si la concentration des sulfates est basse, la dissolution du fer se produit selon la série suivante de réactions :



La "rouille" γ -FeOOH se comporte donc comme un oxydant vis à vis du fer de la même manière que l'oxygène. La réaction devrait s'arrêter lorsqu'elle a consommé toute la rouille, mais en fait la réduction du γ -FeOOH ne se produit qu'en phase aqueuse faiblement concentrée en O₂. Lors des phases "sèches" (film d'eau très mince et forte concentration en O₂), la magnétite réagit avec l'oxygène de l'air pour reformer le γ -FeOOH selon la réaction :



En conséquence, il en produit un phénomène cyclique entre les phases "humides" et "sèches" conduisant à une transformation de lépidocrocite γ -FeOOH en magnétite Fe₃O₄ et réciproquement, avec consommation de métal durant la phase "humide". Si de plus des

polluants sont présents en phase aqueuse, la consommation de métal est accélérée en phase "humide", ils ont donc une très forte influence sur la vitesse moyenne de corrosion du métal. Ce qui rend la corrosion atmosphérique si complexe, est le fait que les réactions aient lieu dans les trois phases et à l'interface.

1.15. Impact de la corrosion atmosphérique sur l'économie

Plusieurs études sont menées sur le coût de la corrosion à travers plusieurs pays industrialisés, le dénominateur commun de toutes ces études était que les coûts annuels de la corrosion sont estimés entre 1 % et 5 % du produit national brut (PNB) de chaque pays [47].

Les coûts de la corrosion peuvent être divisés en coûts évitables en utilisant de meilleures pratiques de contrôle de la corrosion et les coûts inévitables qui nécessitent une technologie nouvelle et avancée variant entre 10 à 40 % du coût total.

L'origine des coûts de la corrosion varie considérablement d'un secteur à l'autre.

Le remplacement des équipements représente les coûts de la corrosion dans le commerce de gros et de détail dans le secteur de l'élevage. Dans le cas des produits chimiques industriels, la plus grande partie du coût total de la corrosion est dû aux inhibiteurs, au traitement de l'eau et à l'entretien réparation. Dans le cas de la construction d'utilité publique, la plus grande partie de la corrosion totale Le coût est dû aux intrants tels que les matériaux résistants à la corrosion, la protection cathodique, et les revêtements

1.16. Protection de l'acier contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante, les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisations particulières des métaux. L'objectif est d'enrayer la dégradation des métaux pour augmenter leur durée de vie. Plusieurs solutions sont adoptées afin de freiner la corrosion de l'acier, parmi elle, est de trouver un bon matériau qu'il soit résistant à la corrosion atmosphérique avec une conception adaptée (éviter les soudures), Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont :

- La protection électrochimique
- La protection par revêtement et traitement de surface
- L'action sur le milieu de corrosion
- Le choix des matériaux
- La conception et le tracé des assemblages

Le choix dépend non seulement du coût économique, mais aussi dans certains cas, de l'apparence, de l'environnement et la de sécurité.

1.16.1. La protection électrochimique

Elle consiste à en modifier le potentiel de dissolution du métal de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, ou bien dans la zone de passivité (voir diagramme de Pourbaix figure 1.7 p. 33). On parle alors de protection cathodique ou anodique.

Elle consiste à en modifier le potentiel de dissolution du métal de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, ou bien dans la zone de passivité (voir diagramme de Pourbaix figure 1.7 p. 33). On parle alors de protection cathodique ou anodique.

La protection cathodique permet de conserver l'intégrité de la surface extérieure des structures en acier enterrées ou immergées, en s'opposant au processus électrochimique d'attaque du métal par le milieu ambiant. Les canalisations en acier constituent le champ d'application principal de cette protection. Elle peut être effectuée par une anode sacrificielle où le métal à protéger est couplé à un métal moins noble (plus électro-négatif). Celui-ci devient alors l'anode, qui va donc se corroder, et qu'il faut la remplacer périodiquement.

Ou bien, par soutirage du courant, qui consiste à coupler le métal à protéger avec une anode inerte. On impose au métal qu'on veut protéger son potentiel à l'aide d'un générateur de courant. Cette méthode est aussi appelée protection cathodique par courant extérieur imposé.

La protection anodique, le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive (voir diagramme de Pourbaix figure 1.7 p.33). Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux qui peuvent être passivés.

1.16.2. Traitement des surfaces par voie chimique

Cela consiste à modifier chimiquement les surfaces des métaux de façon à leur conférer une meilleure résistance à la corrosion. L'immersion de l'acier dans un bain d'acide phosphorique, donne lieu à la formation du phosphate de fer à la surface. Ce procédé est utilisé pour traiter les carrosseries d'automobiles avant de les peindre.

1.16.3. L'action sur le milieu corrosif

On peut exercer une action sur le milieu essentiellement en modifiant la cinétique de corrosion, en modifiant le pouvoir oxydant de l'électrolyte. Ce type de protection ne peut par conséquent s'appliquer qu'à un système fermé. L'addition d'inhibiteurs peut aussi être utilisée, ils agissent en très faible concentration et leur nature varie en fonction du métal à protéger et du milieu corrosif. L'addition de passivateurs peut être aussi envisagée, ils élèvent la valeur du potentiel du métal jusqu'au domaine de passivité, on note les chromates et les nitrites.

1.16.4. La protection par revêtement et traitement de surface

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut éliminer toute trace d'oxydation pour que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. On distingue les revêtements suivant :

Les revêtements non métalliques, on y trouve des peintures, des polymères et des goudrons. Les peintures contiennent souvent des poudres de zinc ou d'aluminium, qui agissent comme anode, ou des pigments (comme le chromate de zinc), qui peuvent jouer le rôle d'inhibiteur. Les polymères utilisés comme revêtement sont soit thermoplastiques (PET, PVC, etc.), soit thermodurcissables (poly époxydes). Les structures enfouies sont souvent protégées par des revêtements à base de goudron, d'asphalte ou bitume.

Les revêtements métalliques, ils peuvent être anodiques ou cathodiques, cela dépend du métal qu'on veut protéger. Par exemple, le zinc est anodique par rapport à l'acier, il va donc jouer le rôle de d'anode sacrificielle, par contre le chrome est cathodique par rapport à l'acier par conséquent, au niveau chaque discontinuité du revêtement, il y a corrosion de l'acier sous le chrome. Plusieurs métaux sont disponibles, le choix est par contre limité sur la qualité de protection et la résistance à la corrosion atmosphérique.

La protection des aciers exposés à l'air ambiant se fait généralement par de revêtements métalliques. On dépose une couche d'un autre métal de potentiel électrochimique inférieur au métal qu'il doit protéger. Au contact de l'atmosphère, il se recouvre d'une couche protectrice passivante et stable, formant ainsi un écran. Le métal utilisé doit avoir une très faible vitesse de corrosion et être une barrière entre l'acier et l'atmosphère. L'application de ces revêtements peut être réalisée selon de nombreux procédés, entre autre on cite dépôt par arc électrique et par plasma.

- **Technologie Arc électrique** : la technologie repose sur la création d'un arc électrique entre deux fils du métal d'apport entraînés vers le pistolet de pulvérisation par des molettes. Le métal fondu à une température proche de 6000° C est ensuite pulvérisé par air comprimé sur le support. Cette technologie présente l'avantage de générer une température trop élevée qui permet d'améliorer la pénétration du métal d'apport dans le substrat.

- **Technologie Plasma** : la technologie repose sur la création d'une source dite 'torche plasma' créée par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le gaz, qui passe à l'état plasma, produit de fortes températures de l'ordre de 10 000° C. Le métal d'apport est généralement de la poudre véhiculée par un gaz porteur souvent de l'Argon. La très haute température de projection du métal d'apport améliore encore la pénétration du métal d'apport à la surface du substrat. L'adhésion du métal d'apport au niveau du substrat est encore améliorée par rapport aux autres technologies.

Pour obtenir un revêtement de qualité et de performance qui assure la protection de l'acier, la surface de ce dernier doit être préparée pour assurer une bonne adhésion métallique, et la métallisation doit être uniforme et compacte, un aspect granuleux induira le risque de formation de piqûres locales.

Plusieurs métaux sont disponibles, le choix est par contre limité sur la qualité de protection et la résistance à la corrosion atmosphérique. Les métaux les plus utilisés sont le zinc, le cuivre, le nickel l'aluminium, le titane et leur alliage. Dans ce qui suit, les deux métaux : l'aluminium et le titane sont proposés du fait de leur très bonne résistance à la réaction avec les polluants présent dans l'atmosphère.

1.16.4.1. Aluminium

L'aluminium est l'un des éléments métalliques les plus répandus dans la nature. Thermodynamiquement, il est très actif et cherche à retrouver son état oxydé naturellement par corrosion. En tant que métal de construction, il est largement utilisé grâce à ses nombreuses propriétés bénéfiques tels que : faible poids (densité de 2,7 g/cm³ contre 7,83 g/cm³ pour le fer), excellente formabilité, haute résistance à la corrosion dans de nombreux environnements, produits de corrosion incolores et non toxiques, conductivité électrique et thermique élevée.

D'autre part, le module d'élasticité est faible, mais peut être compensé par sa formabilité. En ce qui concerne la résistance à la fatigue, il n'y a qu'une légère augmentation de la résistance à la traction et, pour les structures soudées, elle est presque indépendante de la résistance à la traction. La résistance de l'aluminium diminue rapidement lorsque la température dépasse 350°C. Inversement, les propriétés cryogéniques sont très bonnes grâce à une structure cubique à faces centrées [35, 47]. L'aluminium présente une très bonne résistance à la corrosion dans diverses atmosphères. Bien qu'il y ait formation de piqûres, mais reste relativement stable de l'ordre dépassant rarement 0.5 mm pendant 6 - 20 ans d'exposition [34].

Toutefois, lorsqu'il est exposé à des hautes températures rapidement ou bien suite à des contraintes sur métal, il y a des microfissures dans l'oxyde qui se produisent. Ce qui entraîne une dégradation locale du film et l'apparition de corrosion par piqûres localisée, bien qu'elle soit considérée comme la forme la moins destructible.

Les piqûres de corrosion peuvent s'atténuer et deviennent très profondes au point où le transport de masse ne provient pas suffisamment d'oxygène. sans aucune protection, de nouveaux sites de corrosion apparaissent continuellement, ce qui fait que la perte de résistance est moins brusque que sur la profondeur de la piqûre de corrosion.

- **Resistance de l'aluminium à la corrosion atmosphérique.**

L'aluminium offre une bonne résistance à la corrosion dans les différents types d'atmosphère. Cette résistance est due à la formation rapide de fine et compacte couche d'oxyde qui est stable et inhibe la corrosion. Selon le diagramme de Pourbaix, il est passif aux alentours de pH 4-9. La couche qui se forme soit en milieu aqueux à atmosphère ambiante est amorphe d'épaisseur de quelques nanomètres [26, 33].

Les produits de la corrosion d'aluminium sont amorphes tels que bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ainsi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En présence d'eau (humidité) l'épaisseur est plus élevée. Elle permet la dissolution des sels de soufre ou /et de chlore lorsque les anions (Cl^- et SO_4^{2-}) réagissent avec la couche d'oxyde. Ces produits peuvent être incorporés pour former d'autre complexes et sels [26].

Avec une concentration inférieure à 0.01% en volume, l'oxyde de soufre SO_2 n'a relativement aucun effet sur la vitesse de corrosion atmosphérique de l'aluminium même si l'humidité atteint 98%, ceci est peut être expliqué que l'adsorption du sulfate sur la surface d'Aluminium est négligeable [34, 42, 47].

En présence de chlore (eau de mer), des piqûres de corrosion de l'ordre de 3-6 $\mu\text{m}/\text{an}$ se produisent à la première année d'exposition jusqu'à atteindre 0.8-1.5 $\mu\text{m}/\text{an}$ en moyenne après 10 ans d'exposition.

1.16.4.2. Titane

En dépit de ses multiples caractéristiques telles qu'une bonne résistance à la corrosion en milieux oxydants ainsi que sa faible densité (4.5 g/cm³), son utilisation est limitée vu son coût élevé [9]. Avec le développement de nouvelles technologies qui a permis de réduire le coût, son utilisation a sensiblement été augmentée. Il été reconnu pour la première fois dans les années 1950 grâce à son rapport important résistance/densité qui ont été jugés très intéressants dans les applications aérospatiales. Actuellement il est un bon concurrent du nickel [35, 47].

- **Resistance du titane à la corrosion atmosphérique.**

La résistance à la corrosion du titane est due à la formation d'un film d'oxyde stable, protecteur et fortement adhérent. ce film se forme instantanément lorsqu'une surface fraîche est exposée à l'air ou à l'humidité. L'ajout d'éléments d'alliage au titane affecte la résistance à la corrosion car ces éléments altèrent la composition du film d'oxyde. Le titane offre une excellente résistance à la corrosion quand le milieu est oxydant, par contre en milieu réducteur sa résistance s'affaiblit. Le titane n'est pas résistant à l'encrassement marin mais la chloration réduit le degré d'encrassement [35, 47].

La présence d'oxygène dissous, de chlore, de nitrate, de chromate ou d'autres espèces oxydantes servent à passiver le titane et à réduire le taux de corrosion par les acides [35, 47].

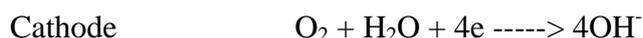
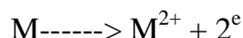
De nombreux composés organiques sont absorbés sur les surfaces en titane et agissent comme inhibiteurs. En milieu anhydre et à des températures relativement élevées, les composés organiques déposés sur la surface du titane peut se dissocier et il en résulte une fragilisation par l'hydrogène du titane. Cette fragilisation peut causer une rupture de la surface et ouvre donc brèche pour la corrosion [35].

1.16.5. Corrosion atmosphérique du revêtement du métal

La conception du produit ainsi que le choix du matériau approprié sont les premières étapes qui peuvent être prises pour la protection du produit fini [42]. La protection du substrat peut se faire par un revêtement d'un métal plus ou moins noble (tel que Zinc, Aluminium, Manganèse, Cadmium, et leur alliage), dont la pente de polarisation est très élevée afin de jouer le rôle de barrière contre la corrosion atmosphérique et les produits de la corrosion. Le revêtement peut se faire en monocouche du métal ou en multicouche. Il en résulte que le potentiel de corrosion devient plus négatif que celui du substrat. La surface protectrice agit comme une anode sacrificielle [48].

Une fois exposée à l'atmosphère, le métal constituant la couche protectrice forme avec l'oxygène de l'air une fine couche d'oxyde chimiquement inerte. Cette couche passive est principalement une barrière et résiste à la corrosion [49].

Dans ce cas, les réactions qui ont lieu sont :



Après une période d'exposition, les produits de corrosion s'accumulent progressivement formant une seconde couche contre la corrosion. La couche d'oxyde du métal est formée initialement, ensuite la surface est recouverte par le sel du métal, où les polluants de l'atmosphère déterminent la formation de ces sels.

La vitesse de corrosion initiale de la couche du métal est fonction des conditions atmosphériques telles que le temps de mouillage et types et quantité des polluants

atmosphériques. Le temps de mouillage est le facteur majeur affectant la vitesse de corrosion qui s'exprime comme suit [42, 11] :

$$M^2 = kt$$

Avec

M= variation de masse

k = constante

t = temps d'exposition.

En conséquence, la vitesse de corrosion moyenne diminue avec le temps d'exposition, cela signifie que la surface du métal est recouverte de sels basiques et le taux de corrosion approche par la suite une valeur constante.

Le processus de corrosion d'une couche revêtue de métal est similaire à celui d'une couche du métal lui-même. la corrosion galvanique du substrat recouvert de métal est induite lorsque le substrat est exposé qui est probablement dû à une discontinuité de la couche protectrice.

1.17. Technique de test de la corrosion atmosphérique

La technique la plus représentative et plus fiable consiste à exposer des pièces dans un environnement donné ensuite évaluer le taux de corrosion. Les techniques les plus simples impliquent la détermination d'un changement de dimension ou de poids et l'observation de la surface corrodée.

1.17.1. Dimension

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée au début et à des intervalles réguliers. Les changements d'épaisseur doivent être tracés en fonction du temps, de sorte que les changements dans le taux de corrosion puissent être facilement attribués aux changements de l'environnement. Cette méthode n'est pas assez précise pour les tests en laboratoire mais convient pour les essais sur le terrain.

1.17.2. Examen microscopique

La quantité de dommages qui a été faite ne sera pas proportionnelle à une modification des dimensions extérieures ou du poids.

1.17.3. Changement du poids

Il est souvent nécessaire d'examiner une section transversale polie pour déterminer la quantité de métal restant en utilisant les techniques de microscopie. Dans ce type de corrosion, des dommages considérables peuvent se produire en raison de l'enlèvement de certains éléments de l'alliage solide. Elle est largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion. Dans ce cas, un spécimen est préparé et exposé à l'atmosphère pour une période déterminée. La vitesse de corrosion peut être calculée en tenant compte du temps d'exposition, de la perte de poids, de la surface exposée et de la densité du métal. Elle peut être exprimée comme suit :

$$mPY = \frac{WL * 22.273}{DAT}$$

Avec

mPY = mils par an

WL = perte de poids (g)

D = densité du métal (g/cm³)

A = surface (in)²

T = temps (jours)

1.18. La vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion atmosphérique dépend des vitesses des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte. Elle est donc en ce sens comparable à la corrosion en milieu liquide à ceci près qu'il n'y a pas évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte et que ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors de phases de séchage pour se reformer lors de phases d'humidité élevée [43].

Les propriétés des produits de corrosion formés déterminent en grande partie le taux de corrosion. Le produit de corrosion plus résistant généré graduellement à travers la dissolution de la couche, l'accouplement des ions et la précipitation subséquente engendre que la vitesse de corrosion diminue entre la relation linéaire (faible protection) et la relation parabolique (bonne protection). L'effet de corrosion (M) en fonction du temps (t) dans sa forme généralisée peut être écrit comme [42,43] :

$$M = At^n$$

A étant une constante et n se situant généralement entre 0,5 (loi de vitesse parabolique) et 1,0 (loi de vitesse linéaire). Une valeur de n proche de 1 indique une faible capacité de protection contre la corrosion due aux cycles répétés de dissolution-précipitation des produits de corrosion.

Ce n'est que récemment, qu'on a pris en considération l'influence du site d'exposition sur le taux de corrosion. Celui-ci variait considérablement d'un site à un autre.

De nombreux autres paramètres sont connus pour influencer le taux de corrosion, y compris le rayonnement du soleil, les conditions de vent, l'orientation de l'échantillon et la préparation de surface ainsi les sources d'émission. Il est donc nécessaire de normaliser la situation d'exposition afin de pouvoir comparer les résultats de corrosion provenant de différents sites d'expositions [42].

1.19. Produits de la corrosion

Les produits formés durant le procédé de corrosion influent directement sur la vitesse de corrosion. Leur formation dépend de la dissolution des ions métalliques et leur pouvoir de contact aux anions dissouts dans la couche aqueuse. Les produits de corrosion sont formés suite à une séquence d'étapes successives dissolution, coordination et précipitation.

Les produits de corrosion résultants peuvent être amorphes ou cristallins, selon la vitesse de cristallisation et de formation. La croissance lente des phases amorphes peut entraîner un changement à l'état cristallin. Ce processus peut y avoir lieu soit à l'état solide ou par des processus de dissolution – reprécipitation.

1.20. Les oxydes et hydroxydes de fer dans l'environnement

Les oxydes de fer sont très répandus dans la nature. Ils sont omniprésents dans les sols, roches, lacs et rivières, au fond de la mer, dans l'air et dans les organismes.

Dans les sols et les sédiments, les oxydes de fer régulent la concentration des nutriments végétaux tels que le phosphate et les polluants inorganiques (métaux lourds) et organiques. Ils agissent comme adsorbant et accepteur d'électrons lors du métabolisme dissimilaire des micro-organismes sous conditions anoxies.

Les oxydes et hydroxydes de fer sont introduits dans l'environnement (pédosphère, hydrosphère, biosphère) à partir de la lithosphère (croûte terrestre) pendant l'érosion des roches. Le fer est le quatrième élément le plus abondant (5,1 % en masse) de la lithosphère. Dans les roches primaires (magmatiques), la plus grande partie du Fe se trouve dans les silicates de Fer comme les pyroxènes, les amphiboles, les biotites et les olivines ; on le trouve aussi dans les sulfures comme la pyrite (FeS_2) et les carbonates comme la sidérite (FeCO_3). Lors de l'altération en surface, c'est-à-dire en présence d'eau et d'oxygène, les silicates sont décomposés par l'oxydation et hydrolyse [46].

1.20.1. Les oxydes et hydroxydes de fer

L'unité structurale de base de tous les oxydes de Fer est un octaèdre, dans lequel chaque atome de Fe est entouré soit par six ions O, soit par des ions O et OH. Ces derniers forment des couches qui sont approximativement hexagonales, comme la goethite et hématite, ou bien cubique, comme dans lepidocrocite et maghémite [46].

Certains oxyhydroxydes de fer sont présents dans le milieu naturel (comme α -FeOOH, γ -FeOOH et plus occasionnellement β -FeOOH) et d'autres sont obtenus uniquement en laboratoire, avec des conditions de synthèse plus ou moins sévères (comme ε -FeOOH, élaboré sous haute pression, à 80 kbar, et à température relativement élevée 400°C [50]). Dans le cas des oxydes, les trois les plus connus sont l'hématite (α - Fe_2O_3), la maghémite (γ - Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4). Ces variétés sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau I.3) [46, 52].

Table 1. 3.Oxyhydroxydes et oxydes de fer

<i>Oxyhydroxydes</i>	<i>Oxydes</i>
α -FeOOH : goethite	α Fe_2O_3 : hématite
β - FeOOH : akaganéite	γ Fe_2O_3 : maghémite
γ -FeOOH: lépidocrocite	Fe_3O_4 magnétite
δ FeOOH : feroxyhyte	

Généralement les oxydes, hydroxydes, et oxyde hydroxydes du fer sont cristallins, mais cela n'empêche que le degré de structure et la dimension du Crystal est variable et dépend des conditions dans lesquelles le Crystal a été formé. Certains oxydes de fer sont isostructuraux avec d'autres oxydes de métal, à titre d'exemple, une liste a été regroupée dans le tableau 1.4

Tableau 1.4. Structure et isostructure des oxydes de fer.

<i>Oxyde de fer</i>	<i>Composé iso structural</i>
Goethite	Diaspore (α -AlOOH) Groutite (α -MnOOH) Ramsdellite (α -MnO ₂) Montroseite (VOOH) Bracewellite (α -GrOOH) ScOOH, GaOOH
Lepidocrocite	Boehmite (γ -AlOOH)
akaganeite	Hollandite (BaMn ₈ O ₁₆)
Schwertmannite	Cryptomelane (KMn ₈ O ₁₆)
Hematite	Corundum (α -Al ₂ O ₃) Ilmenite (FeTiO ₃)
Bernalite	Perovckite (CaTiO ₃)
Fe(OH) ₂	Brucite (Mg(OH) ₂) Ni(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ , β -Co(OH) ₂
Magnetite	Jacobsite (Fe ^{III} Mn ^{II} Fe ^{III} O ₄) Magnesioferrite (FeMgFeO ₄) Ulvospinel (Fe ₂ TiO ₄)
Maghemite high pressure FeOOH	InOOH, GrOOH, GaOOH, RhOOH, ScOOH
FeO	Manganosite (MnO)
ϵ -Fe ₂ O ₃	GaFeO ₃ , AlFeO ₃

En utilisant la diffraction des rayons X (DRX) principalement pour la détermination de la structure de l'oxyde de fer tout en faisant appel à d'autres méthodes complémentaires tels que : spectroscopie Infrarouge, diffraction d'électron et microscopie électronique à résolution élevée.

1.20.1.1. Goethite α -FeOOH

La structure de la goethite est constituée d'une matrice de hcp sous forme d'anions empilés suivant la direction [010], les ions occupent la moitié des interstices octaédriques à l'intérieur d'une couche. Les ions Fe sont disposés en doubles rangées séparées par des doubles rangées de sites vides. A la surface des cristaux, les sites vides apparaissent comme des rainures.

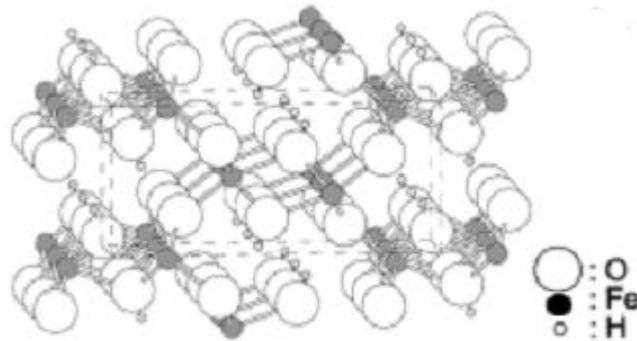


Figure 1.12. Structure de la goethite.

Chaque ion Fe est entouré de trois O_2 et trois OH^- pour donner des octaèdres $FeO_3(OH)_3$ et la structure est habituellement décrite en termes de ces octaèdres. Les doubles chaînes d'octaèdres formées par le partage des bords sont parallèles à la direction [100]. Ces chaînes sont reliées à des chaînes doubles adjacentes par un partage de coin avec une chaîne déplacée par $b/2$ par rapport à ses voisins. Cet arrangement des doubles chaînes conduit finalement à la symétrie orthorhombique. La structure est donc constituée de doubles chaînes d'octaèdres alternant avec de doubles chaînes de sites vacants, bien que ces derniers se présentent comme des tubes dans le modèle.

1.20.1.2. Lepidocrocite $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$

Le mot lepidocrocite provient des mots grec lepidos et krokoeis qui veut dire écaille et couleur de safran [43]. Contrairement à la goethite qui a une structure de tunnel, la lepidocrocite est un composé stratifié. La structure consiste en des réseaux d'anions ccp (O^{2-} / OH^-) empilés suivant la direction [150] avec des ions Fe^{3+} occupant les interstices octaédriques. La direction [150] de la cellule unitaire orthorhombique correspond à la direction [111] d'une cellule cubique déformée et cette relation facilite la déshydroxylation vers une phase spinale montre l'arrangement atomique du plan {110}. Comme la goethite, la lepidocrocite est constituée de doubles chaînes d'octaèdres Fe (O, OH)₆ parallèles à l'axe c. les chaînes doubles partagent des bords avec des chaînes doubles adjacentes et chaque chaîne est déplacée de moitié, par rapport à sa voisine, formant ainsi des feuilles ondulées d'octaèdres.

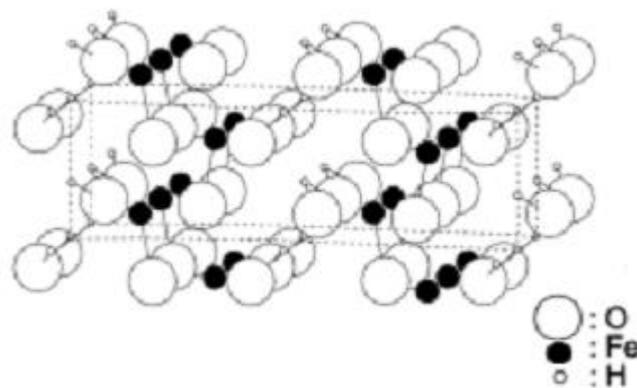


Figure 1.13. Structure de la lepidocrocite.

1.20.1.3. Akaganéite β -FeO(OH)

L'akaganéite est isostructurale avec la hollandite, les composés de cette structure ont une cellule unitaire tétragonale ou monoclinique. Bernal *et al.* ainsi Keller [53, 54] ont conclu que la cellule unitaire de l'akaganéite était quadratique avec $a = 1.000$ nm et $c = 0.3023$ nm. Cependant, en utilisant les méthodes d'analyse DRX et Rietveld, il a été indiqué que la cellule unitaire est monoclinique avec $a = 1.060$ nm, $b = 0.3039$, $c = 1.0513$ nm et $\beta = 90.24^\circ$, avec huit unités de formule par cellule unitaire [55].

L'akaganéite diffère des autres oxydes et hydroxydes de fer par la position des anions qui sont disposés dans un réseau cubique centré sur le corps (au lieu de hcp ou ccp), ce qui la rend moins dense par rapport à α et γ -FeOOH. Les ions Fe^{III} sont sur les sites octaédriques. Les structures sont constituées de doubles coudées d'octaèdres à bords partagés, parallèles à l'axe b symétrique quadruple (Fig.1.14). Ces doubles chaînes partagent des coins avec des chaînes adjacentes pour donner une structure tridimensionnelle contenant des tunnels délimités par des doubles rangées d'octaèdres et avec une section de $0,5 \text{ nm}^2$. Il y a un tunnel par cellule unitaire, ce sont de vrais tunnels dans lesquels il manque une seule rangée d'anions. Les tunnels parallèles à l'axe b sont délimités par des plans (110).

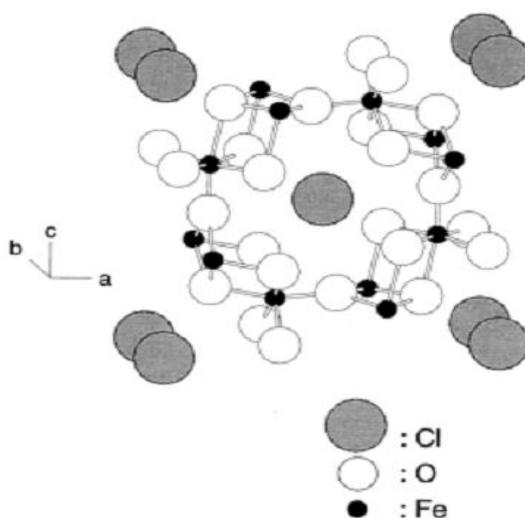


Figure 1.14. Structure d'akaganéite.

Les tunnels de la structure de l'akaganéite sont considérés comme stabilisés par les ions Cl^- allant de 2 à 7% en moles avec une moyenne de 1,23 ion Cl^- par unité de cellule, ce qui correspond à une occupation moyenne des deux tiers des tunnels. Les ions Cl^- peuvent être éliminés par contre une quantité minimale de $0,25\text{-}0,45 \text{ mmol mol}^{-1}$ semble essentielle pour stabiliser la structure [56]. L'élimination complète des ions chlorures conduit à la transformation en goéthite ou hématite en fonction de la Ph.

La concentration des ions de chlorure dépend principalement de la concentration de la solution de départ de FeCl_3 avec laquelle s'est produite, étant plus élevée pour une solution de 0,1 qu'à 0,06 M [57].

Naono *et al.* [58] ont trouvé que le modèle proposé avec Cl^- situé au centre du tunnel est incompatible avec le taux d'adsorption de vapeur d'eau qui est élevé en comparant à la goéthite

ou à la lépidocrocite. En revanche, ils ont proposé que l'ion Cl^- appartienne à la coque du ligand du Fe avec O^{2-} et OH^- et que le tunnel absorbe les molécules de H_2O .

1.20.1.4. Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Des relations structurelles existent entre certains plans de la structure de l'hématite et ceux de magnétite et la goéthite. La structure de l'hématite est constituée de réseaux d'ions oxygène empilés parallèlement au plan (001). Deux tiers des sites sont remplis d'ions Fe^{III} (deux sites remplis suivis par un vacant) dans le plan (001) formant ainsi six cycles.

La disposition des cations produit des paires d'octaèdres de $\text{Fe}(\text{O})_6$. Chaque octaèdre partage des bords avec trois octaèdres voisins dans le même plan et une face avec un octaèdre dans un plan adjacent, menant à une distance O-O très courte (0.2669 nm), alors qu'elle est d'ordre de 0.3035 nm dans les bords ce qui engendre la déformation de l'octaèdre en trigone. Le partage de face est responsable de la distorsion du sous-réseau des cations dans les octaèdres. La disposition de l'oxygène et du Fe autour d'une face commune est représentée. Cette structure triplet Fe-O₃-Fe influence les propriétés magnétiques de l'oxyde.

Pour assurer l'équilibre de charge, O^{2-} peut être partiellement remplacé par OH^- accompagné de Fe^{III} , appelé ainsi hydrohématite ou protohématite de formule générale $\text{Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$. Pour les hématites synthétiques, l'incorporation des groupes hydroxy est fonction de la substitution Al et de la température de synthèse, plus la température est faible, plus le degré de substitution anionique est élevé.

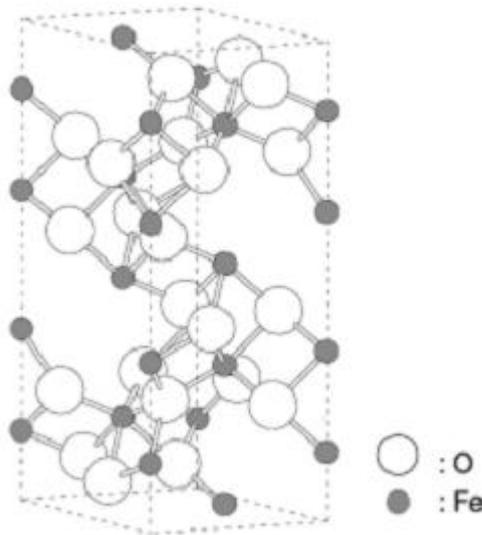


Figure 1.15. Structure d'hématite

1.20.1.5. La magnétite Fe_3O_4

La magnétite diffère de la plupart des autres oxydes de fer par le fait qu'elle contient à la fois du fer divalent et trivalent. sa formule s'écrit $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$ où $\text{X}=\text{Fe}^{\text{II}}$, $\text{Y} = \text{Fe}^{\text{III}}$ et les crochets indiquent des sites octaédriques. Huit sites tétraédriques sont répartis entre Fe^{II} et Fe^{III} , les ions trivalents occupent les deux sites octaédriques et tétraédriques. La structure est composée de couches octaédriques et tétraédriques-octaédriques mixtes superposées le long de la direction [111].

La magnétite est souvent non stœchiométrique, un sous-réseau Fe^{III} déficient en cations. Le fer divalent peut également être partiellement ou totalement remplacé par d'autres ions divalents. L'insertion d'ions invités dans la structure est facilitée par la flexibilité de l'armature d'oxygène qui peut se dilater ou se contracter pour accueillir des cations dont la taille diffère de Fe^{II} .

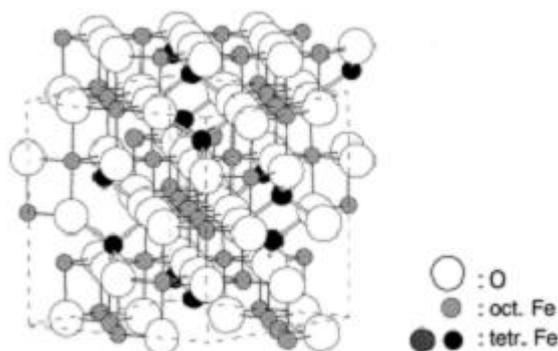


Figure 1.16. Structure de magnétite

1.20.2. Caractérisation des oxydes de fer

Les techniques de caractérisation les plus importantes sont la diffraction des rayons X en poudre et la microscopie électronique. En outre, la spectroscopie Mossbauer, l'absorption infra-rouge et l'analyse thermique fournissent des informations utiles.

Pour les oxydes formés suite à l'exposition de l'acier, on trouve la lepidocrocite qui est la plus abondante et apparaît soit sous forme de petits globules cristallins ou bien de fines plaques (voir figure 1.17 (a)). Par contre, la goethite se présente en structures de boules de coton comme s'est montré sur la figure 1.17 (b). L'akaganéite apparaît avec une forme de coton et rosette, et la magnétite est caractérisée par la présence de régions sombres et plates, avec des disques circulaires qui sont difficiles à distinguer [59]. La figure 1.17 regroupe les différentes structures pour les oxydes de fer.

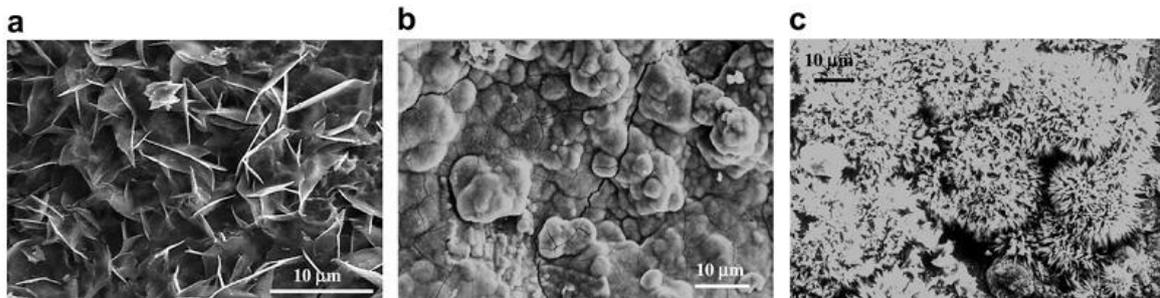


Figure 1.17. Morphologie des différents oxydes de fer avec leur structure correspondante. (a) rosace de lepidocrocite, (b) globule de coton de goethite et (c) boules de coton en rosette d'akaganéite [60].

L'une des caractéristiques les plus impressionnantes des oxydes de fer est leur couleur qui attire l'attention. Ces couleurs sont caractéristiques et par conséquent, on peut distinguer le type

d'oxyde de fer minéral, sa taille et sa forme cristalline, et les impuretés qu'il contient. Voir la figure suivante qui donne le code de couleur pour chaque oxyde de fer.



Figure 1.18. Code de couleur des oxydes de fer [46].

1.21. Conclusion

Dans ce chapitre, on a passé en revue la bibliographie de la pollution et son impact sur les matériaux et plus précisément la corrosion.

La corrosion atmosphérique est un phénomène qu'on ne peut l'éliminer radicalement, toute fois on peut contrôler le taux de corrosion et réduire son effet en respectant dans la mesure du possible quelques notions de base :

- Éviter les cavités, c'est l'endroit où les polluants atmosphériques s'accumulent sans être évacués par la pluie. Le matériau continu de se corroder de façon ininterrompue.
- Éviter les contraintes mécaniques, elles peuvent augmenter le risque de fissuration.
- Eviter le contact galvanique, lorsque des métaux de structure différente sont en contact, cela engendre une corrosion galvanique. Dans le cas où leur utilisation est impérative, la surface corrodée doit être conçue d'une manière remplaçable.
- Éviter l'abri de la pluie. Elle peut être utile car elle peut éliminer les polluants atmosphériques qui se déposent sur la surface.
- Augmenter L'épaisseur du matériau en tenant compte de ce qui sera perdu à cause de la corrosion.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] THEODORE, Louis. Air pollution control equipment. New Jersey: edition John Wiley & Sons, 2008. 574 p. ISBN 978-0-470-20967-7
- [2] LAZARIDIS, Mihalis. First principles of meteorology and air pollution. 1^{ère} édition pays bas: edition Springer, 2011. 362 p. ISBN 978-94-007-0161-8
- [3] W BOUBEL, Richard. L FOX, Donald. TURNER, D Bruce. STERN, Arthur C. Fundamentals of air pollution. 3^{ème} édition. San Diego: edition Academic Press, 1994. 595 p. ISBN 0-12-118930-9
- [4] DARA, S S. Textbook of Environmental Chemistry and its Pollution Control. Revised edition. New Delhi: Chand & Co, 2004. 416p. ISBN
- [5] VALLERO, Daniel. Fundamentals of air pollution. 4^{ème} édition. North Carolina: edition Elsevier, 2008. 948 p. ISBN 978-0-12-373615-4
- [6] DESONIE, Dana. Atmosphere air pollution and its effects. New York: edition Chelsea House, 2007. 208 p. ISBN-13 978-0-8160-6213-3
- [7] GRAEDEL, TE. Chemical compounds in the atmosphere. New York : edition Academic Press, 1978. 440 p. ISBN 0-12-294480-1
- [8] DAHECH, Salem. SAIHIA, Abdallah. Pollution atmosphérique et brise de mer à Annaba (nord-est de l'Algérie) : cas de l'ozone et du dioxyde de soufre. *Climatologie*, 2019, vol. 16, p. 1 – 22
- [9] CHEN, Tze-Ming. KUSCHNER, Ware G. GOKHALE, Janaki. SHOFER, Scott. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. *The American Journal of the Medical Sciences*, Avril, 2007, vol.333, issue 4, p. 249 – 256.
- [10] BELHOUT, Dalila. KERBACHI, Rabah. RELVAS, Helder. MIRANDA, Ana Isabel. Air quality assessment in Algiers city. *Air Quality, Atmosphere&Health*, 2018, vol. 1, p. 897–906
- [11] RAHAL, Farid. Modélisation et simulation de la pollution atmosphérique : *Le cas de la région d'Alger*. 151 p.
Thèse de Doctorat : Chimie : Oran, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf : 2015.
- [12] YASSAA, Noureddine. MEKLATI, Brahim Youcef. CECINATO, Angelo. Evaluation qualitative des hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air urbain d'Alger par deux techniques d'extraction. *Pollution atmosphérique*, Septembre-Décembre, 1999, n°164, p. 93 – 102.
- [13] ASSAMI, K. LADJI, R. MOUSSAOUI, Y. YASSAA, N. MEKLATI, B Y. Influence of car body repair activities on particulate matter pollution in a suburban area (Bouzare'ah City, Algiers). *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, vol. 15, p. 1019–1028
- [14] GERMAIN, Gaston. Bureau d'études des nuisances aériennes. Observatoire des Nuisances Aériennes. Rapport sur la pollution atmosphérique 2006.
Disponible sur https://media.combs-la-ville.fr/fileadmin/www.combs-la-ville.fr/MEDIA/votre_ville
- [15] ABDENNOUR, C. SMITH, B D. BOULAKOUD, M S. SAMRAOUI, B. RAINBOW, P S. Trace metals in marine, brackish and freshwater prawns (Crustacea, Decapoda) from northeast Algeria. *Hydrobiologia*, 2000, vol. 432, p. 217–227

- [16] LARBA, R. SOLTANI, N. Use of the land snail *Helix aspersa* for monitoring heavy metal soil contamination in Northeast Algeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186, p. 4987–4995
- [17] MAAS, S. SCHEIFLER, R. BENSLAMA, M. CRINI, N. LUCOT, E. BRAHMIA, Z. BENYACOUB, S. GIRAUDOUX, P. Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria, *Environmental Pollution*, 2010, vol. 158, p. 2294 – 2301
- [18] MAATOUG, M'hamed. HELLAL, Benchaaben. DELLAL, Abdelkader. AYAD, Nadira. BOURBATACH, Mansour. Détection de la pollution de l'air d'origine routière par certaines espèces végétales bioaccumulatrices de quelques métaux lourds (Pb, Zn, Cu). *Pollution Atmosphérique*, Octobre-Décembre, 2007, N° 196, p. 385 – 394.
- [19] BELAMRI, Mohamed. BENRACHEDI, Khaled. Contribution à l'évaluation de la pollution de l'air par les métaux lourds à Alger, zone de Bab El Oued. *Pollution Atmosphérique*, Avril-Juin, 2009, N° 202, p. 193 – 200.
- [20] BELARBI, Nadia. BENAMAR, Mohammed El Amine. BELAMRI, Mohammed. Monitoring of air pollution by total suspended particulates and heavy metals at Frantz Fanon site in Algeria. *Pollution Atmosphérique*, Mars, 2018, N°236, p. 1 – 10.
- [21] Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable (PNAE-DD). Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement Janvier 2002.
- [22] DECLERCQ, Ynse. SAMSON, Roeland. VAN DE VIJVER, Ellen. DE GRAVE, Johan. TACK, Filip MG. De SMEDT, Philippe. A multi-proxy magnetic approach for monitoring large-scale airborne pollution impact. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 743, p.1-9.
- [23] DRISCOLLA, Charles T. DRISCOLLA, Kimberley M. MITCHELL, Myron J. RAYNAL, Dudley J. Effects of acidic deposition on forest and aquatic ecosystems in New York State. *Environmental Pollution*, 2003, vol. 123, p. 327–336
- [24] KERBACHI, Rabah. BOUMECHHOUR, Fatima. ARRAR, Jazia. BOUGHEDAOU, Ménouèr. Pollution de l'air par les particules acides à Alger et influence de l'aérosol marin. *Pollution atmosphérique*, 2009, N° 204, p. 453-459.
- [25] CHARPIN, D. PAIRON, J-C. ANNESI MAESANO, I. CAILLAUD, D. De BLAY, F. DIXSAUT, G. HOUSSE, B. MEURICE, J. ROUSSEL, I. ZMIROU, D. DELAVAL, P. DALPHIN, JC. le groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) et le conseil scientifique de la Société de pneumologie de langue française (SPLF). La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. Document d'experts du groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) de la Société de pneumologie de langue française (SPLF). *Revue des maladies respiratoires*, 2016, vol. 33, p. 484 – 508.
- [26] BARCA, Donatella. COMITE, Valeria. BELFIORE, Cristina M. BONAZZA, Alessandra. La RUSSA, Mauro F. RUFFOLO, Silvestro A. CRISCI, Gino M. PEZZINO, Antonino. SABBIONI, Cristina. Impact of air pollution in deterioration of carbonate building materials in Italian urban environments. *Applied Geochemistry*, 2014, vol. 48, p. 122–131
- [27] ROVELLA, Natalia. ALY, Nevin. COMITE, Valeria. RANDAZZO, Luciana. FERMO, Paola. BARCA, Donatella. ALVAREZ De BUERGO, Monica. La RUSSA, Mauro Francesco. The environmental impact of air pollution on the built Heritage of historic

- Cairo (Egypt), *Science of the Total Environment*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142905>.
- [28] BOUGHEDAOU, Ménouër. KERBACHI, Rabah. KESSALI, Djamel. JOUMARD, Robert. Mesure de la pollution plombifère dans l'air ambiant d'Alger, *Pollution atmosphérique*, N° 181, mis à jour le : 05/11/2015.
Disponible sur : <http://odel.irevues.inist.fr/pollutionatmospherique/index.php?id=1602>
- [29] OHATA, Sho. YOSHIDA, Atsushi. MOTOKI, Nobuhiro. ADACHI, Kouji. TAKAHASHI, Yoshio. KURISU, Minako. KOIKE, Makoto. Abundance of Light-Absorbing Anthropogenic Iron Oxide Aerosols in the Urban Atmosphere and Their Emission Sources. *Journal of Geophysical research: Atmospheres*, 2018, vol. 123, p. 8115–8134. <https://doi.org/10.1029/2018JD028363>
- [30] SCHNELLE, Karl B. BROWN, Charles A. Air pollution control technology handbook. Florida: edition CRC press, 2002. 380 p. ISBN 0-8493-9588-7
- [31] DAVIS, Joseph R. structure/property relationships in irons and steels. In: *Metals Handbook Desk Edition*. 2nd Edition. Ohio (EtatsUnis): ASM International, 1998. p 153-173. ISBN 0-87170-654-7
- [32] GLEESON, Brian. High-Temperature Corrosion of Metallic Alloys and Coatings. in: *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment: Corrosion and Environmental Degradation*. Weinheim : edition wiley-vch, 2000, volume II, p. 229 – 325. ISBN 9783527619306
- [33] SAHA, Jayanta Kumar. Corrosion of constructional steels in marine and industrial environment. India: edition Springer, 2013, 176 p. ISBN 978-81-322-0720-7
- [34] BARDEL, Einar. Corrosion and protection. Londres: edition Springer, 2003. 328 p. ISBN 1-85233-758-3
- [35] SCHWEITZER, Philip A. Fundamental of metallic corrosion, atmosphere and media corrosion of metals. 2^{ème} édition. New York: edition CRC Press, 2007. 750 p. ISBN 978-0-8493-8243-7
- [36] HÉLIE, M. MATERIAUX METALLIQUES PHENOMENES DE CORROSION : Produits de corrosion et couche d'oxyde à la surface d'un acier. Disponible sur : [www.cefracor.org>file>download](http://www.cefracor.org/file/download), date de consultation, Décembre 2020.
- [37] PAREKH, S P. PANDYA, A V. KADIYA, H K. Atmospheric corrosion study of metals in an urban environment, *Scholars Research Library Der PharmaChemica*, 2013, vol. 5, n°1, p. 125-130
- [38] TO, Dara. SHINOHARA, Tadashi. UMEZAWA, Osamu. Proceedings of the 63rd Annual Conference on Materials and the Environment, Avril, 2017, Tokyo, Japan, A Study on the Initial Atmospheric Corrosion Behaviors of Carbon Steel Exposed to Urban and Marine Atmospheres in Cambodia, *Zairyo-to-Kankyo*, 2017, vol. 66, n°4, p. 131 - 135
- [39] LACO, JI. Iribarren. MESTRES, F. Liesa. VILLOTA, F Cadena. ALTER, L Bilurbina. Urban and Marine corrosion: Comparative behaviour between field and laboratory conditions. *Materials and Corrosion*, 2004, vol. 55, N° 9, p. 689-694
- [40] ASAMI, K. KIKUCHI, M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal–industrial atmosphere for 17 years, *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, p. 2671–2688, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00070-2)

- [41]MORCILLO, M. DÍAZ, I. CHICO, B. CANO, H. De FUENTE, D. Weathering steels: from empirical development to scientific design. A review, *Corrosion Science*, 2014, vol. 83, p. 6– 31, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.006>
- [42]SCHWEITZER PE, Philip A. Atmospheric degradation and corrosion control. 1^{ère} edition. New York: edition Marcel Dekker Inc, 1999. 272 p. ISBN 0-8247-7709-3
- [43] LEYGRAPH, Christofer. WALLINDER, IngerOdnevall. TIDBLAD, Johan. GRAEDEL, Thomas. Atmospheric corrosion. 2^{ème} edition. New Jersey: edition John Wiley & Sons, 2016.400 p. ISBN 9781118762271
- [44]EVANS, Ulick Richardson. TAYLOR Christi A J. Mechanism of atmospheric rusting. *Corrosion science*, 1972, vol. 12, p. 227-246.
- [45]STRATMANN, Michael. BOHENENKAMP, Konrad. ENGELL, Hans JuergenVersuchezumverstandnis des ablaufs der atmospherischen corrosion des eisens.. *Materials and Corrosion*. 1983, vol. 34, p. 604-612.
- [46]SCHWERTMANN, Udo. CORNELL Rochelle M. Iron Oxides in the Laboratory Preparation and characterization. 2^{ème} edition. Weinheim: edition Wiley, 2000. 210 p. ISBN 3-527-29669-7
- [47]SASTRI, Vedula S. Challenges in corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control. New Jersey: edition John Wiley & Sons, 2015. 406 p. ISBN 978-1-118-52210-3
- [48]SASTRI, Vedula S. GHALI, Edward. ELBOUJDANI, Mimoun. Corrosion prevention and protection: practical solution. Chichester: edition John Wiley & Sons, 2007. 579 p. ISBN 978-0-470-02402-7
- [49]SAJI, Viswanathan S. COOK, Ronald. Corrosion protection and control using nanomaterials. Cambridge: edition Woodhead, 2012. 417 p. ISBN 978-0-85709-580-0
- [50]PERNET, Michel. CHENAVAS, Jean. JOUBERT, Jean Claude. MEYER, Claire. GROS, Y. Caractérisation et étude par effet Mössbauer d'une nouvelle variété haute pression de FeOOH. *Solid State Communications*, Octobre, 1973, vol. 13, n°8, p. 1147—1154
- [51]CORNELL, Rochelle M. SCHWERTMANN, Udo. The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2^{ème} edition. Weinheim: edition Wiley, 2003. 705 p. ISBN 3-527-30274-3
- [52]FAIVRE, Damien. Iron Oxides, From Nature to Applications. Weinheim: edition Wiley-VCH, 2016. 629 p. ISBN 3-527-69136-4
- [53]BERNAL, JD. DASGUPTA, DR. MACKAY, A L. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. *Clay Mineral Bulletin*, Août, 1959, vol. 4, n° 21, p. 15-29
- [54]KELLER, P. Proprieties of (C1, F, OH)<2Fe8(O, OH)16 and akaganéite, *Journal of mineralogy and geochemistry*, 1970, vol. 113, p. 29 -49
- [55]POST, Jeffrey E. BUCHWALD, Vagan F. Crystal structure refinement of akaganéite. *American mineralogist*. 1991, vol. 76, p. 272-277
- [56]CAI, Jun. LIU, Jia. GAO, Zi. NAVROTSKY, Alexandra. SUIB, Steven L.Synthesis and Anion Exchange of Tunnel Structure Akaganeite.*Chemical Material*, 2001, vol. 13, p. 4595-4602
- [57]CHAMBAERE, Danny G. DE GRAVE, Eddie. On the Néel temperature of γ -FeOOH: Structural dependence and its implications. *Journal of magnetism and Magnetic materials*. Mai, 1984, vol. 42, n°3, p. 263 – 268

- [58] NAONO, Hiromitu. SONODA, Joji. OKA, Kiyohide. HAKUMAN, Masako. Evaluation of Microporous Texture of Undecomposed and Decomposed β -FeOOH Fine Particles by Means of Adsorption Isotherms of Nitrogen Gas and Water Vapor. *Fundamentals of Adsorption*, May, 1992, vol. 80, p. 467 – 474
- [59] SAGOE-CRENTSIL, KK. GLASSER, FP. Constitution of green rust and its significance to the corrosion of steel in Portland cement. *Corrosion*, 1993, vol. 49, p. 457–463.
- [60] DEAN, SW. KNOTKOVA, D. KREISLOVA, K. ISOCORRAG. International atmospheric exposure program: summary of results. ASTM data series 71, ASTM international, West Conshohocken, 2010.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

2. Matériels et Méthodes

2.1. Introduction

L'objectif de ces travaux de thèse est focalisé sur l'étude de la couche corrodée formée lors de l'exposition de l'acier à une atmosphère urbaine. Un moyen de protection de cet acier a été investigué par moyen de revêtement métallique en couche mince. Ce revêtement a été effectué par évaporation thermique à effet Joule, et les matériaux utilisés sont l'aluminium et le titane. Après avoir réalisé ces dépôts, les échantillons sont exposés à l'atmosphère urbaine avec une prise de poids périodique afin de suivre l'évolution de la croissance de la couche corrodée obtenue.

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux utilisés et le dispositif d'évaporation thermique employé pour l'élaboration des revêtements en couche mince d'Al et de Ti, ainsi que les différentes techniques d'analyse utilisées dans cette étude. Les spécificités du site d'exposition du point de vue géographique, environnementale et météorologique seront détaillées dans le but de délimiter leur influence sur la pollution de l'air ainsi la corrosion atmosphérique qu'a subit les différents échantillons.

2.2. Choix des matériaux

Les métaux Al et Ti ont été choisis pour leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques intéressantes décrites précédemment. L'aluminium fait partie des meilleurs matériaux résistant à la corrosion. En contact de l'air il forme rapidement une couche fine d'oxyde qui est compacte et stable ce qui lui permet d'inhiber la corrosion. Toutefois on note la présence de quelques piqûres de corrosion mais reste relativement stable et résiste à la corrosion atmosphérique [1].

Le titane lui aussi est connu pour sa forte résistance à la corrosion [2]. Ceci est dû à la formation d'un film d'oxyde stable, protecteur et fortement adhérent, cette couche d'oxyde de titane ne réagit qu'avec peu de substance, ce qui lui permet de rester intact lors de son exposition. De plus, ce métal permet de régénérer le film protecteur d'oxyde en cas d'endommagement mais en présence d'humidité ou d'oxygène[2].

2.3. Protocole opératoire

Pour pouvoir reproduire de façon fiable les expériences menées dans ce travail, le mode opératoire adopté est résumé dans le schéma de la figure 3.1.

2.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont de type acier de construction de nuance S235JR (selon la nouvelle norme européenne), dont la composition nominale est obtenue après l'avoir analysée par spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS), et est donnée dans le tableau 2.1 [3].

Table 2.1. Composition nominale de l'acier S235JR (% massique)

Acier	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Al (%)	S (%)
S235JR	0.21-0.25	0.62	0.36	0.42	0.04

Dans cette étude nous avons pris 20 échantillons confondus de dimension 200 x 150 x 2 mm (6 pour l'acier, 6 pour l'acier revêtu par Ti, et 8 pour acier revêtu par Al), et cela, non seulement pour vérifier la fiabilité des résultats, mais aussi pour des raisons de disponibilité.

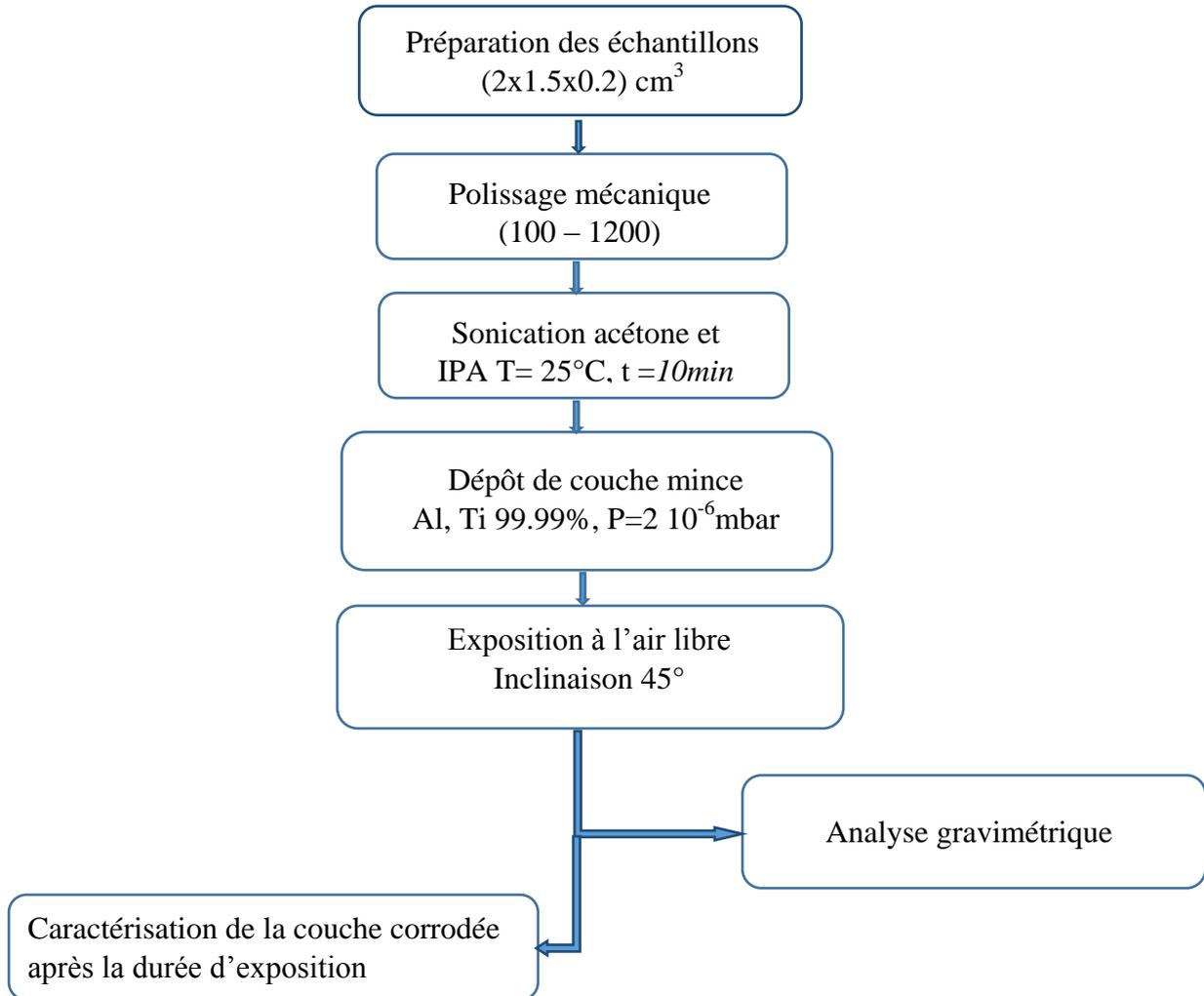


Figure 2.1. Protocole expérimental.

Ces échantillons sont ensuite subit un traitement mécanique par abrasion à l'aide de série de papiers abrasifs allant de 100 à 1200 afin d'avoir une surface lisse, qui assure une bonne adhésion des dépôts physiques. Ce traitement est suivi par un nettoyage chimique dans des bains d'acétone puis l'isopropanol (IPA) sous ultra-sons pendant 10 min chacun à une température de 25°C. Ceci sert à éliminer tous les débris et impuretés organiques présentes sur la surface. Après le séchage à l'air comprimé, Les substrat sont donc prêts pour réaliser les dépôts qui se font dans une enceinte à vide secondaire.

2.3.2. Dépôt de couche mince

Pour notre étude on a opté pour le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et plus particulièrement l'évaporation sous vide. A l'aide d'un évaporateur adopté au laboratoire des plasmas et application (voir figure III.1 ci-dessous), on a déposé des couches minces d'Al et Ti sur les substrats d'acier préalablement nettoyés. Le nettoyage consiste d'abord en un dégraissage aux ultrasons par l'éthanol afin d'éliminer toute sorte de contaminant sur les échantillons et promouvoir l'adhésion de la couche mince protectrice.



Figure 2.2. Appareil de dépôt de couche mince par évaporation thermique sous vide (pompe secondaire de type ALCATEL SM 60).

L'équipement est constitué d'un système de pompage, qui est composé d'une pompe primaire à palette qui atteint une vide de 0.01mbar, et une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permet d'avoir un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mbar dans la chambre de dépôt, où sont placés les échantillons à l'aide d'un porte substrat. Le métal à déposer est mis dans un creuset en tungstène. Cette technique consiste à chauffer par effet joule un matériau à déposer qui dans ce cas est soit le titane soit l'aluminium, qui sera ensuite vaporisé. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage par effet joule, et se déposera sous forme de couche mince sur la surface du substrat qui est plus ou moins froide. Le matériau évaporé est alors

recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Le métal à déposer est mis dans un creuset en tungstène. La pression de dépôt est estimée à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Il y a lieu de noter que les métaux utilisés sont de pureté de 99.99% en masse.

2.4. Site d'exposition des échantillons

2.4.1. Localisation géographique

Le site d'exposition est la commune Baba Hassen, située à 20Km du sud-ouest d'Alger, à une altitude de 185 m au-dessus du niveau de la mer.

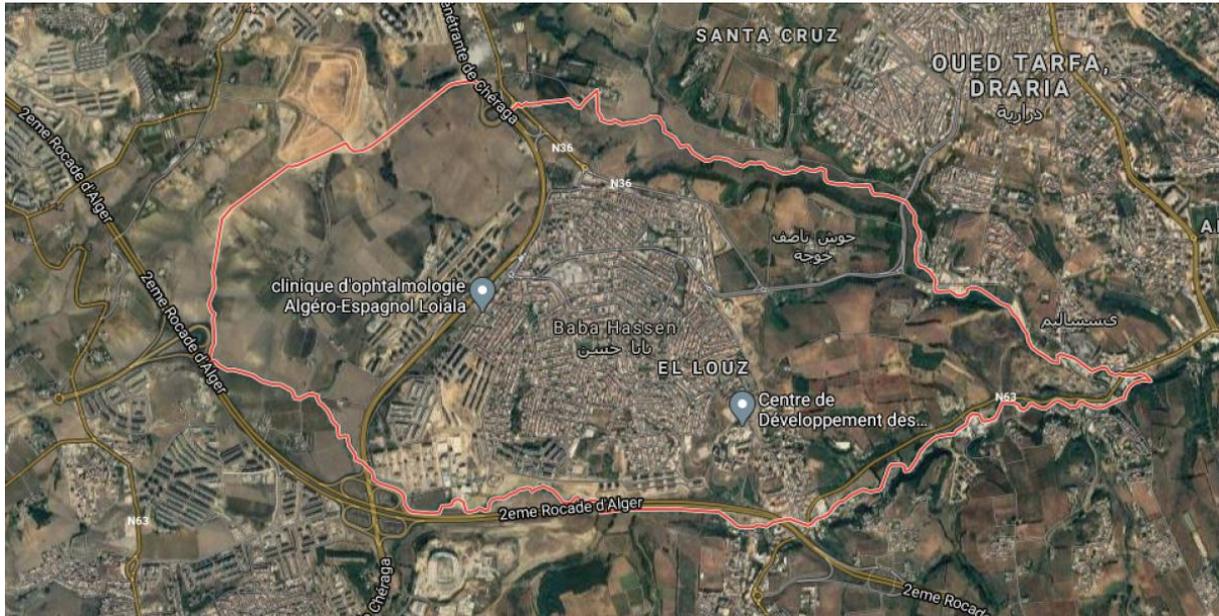


Figure 2.3. Localisation satellitaire de la ville de Baba Hassen.

(Source : <https://www.google.dz/maps>). Date de consultation Décembre 2020

Le réseau routier algérois demeure l'un des plus denses du pays. La commune de Baba Hassen quant à elle, se caractérise par un réseau routier important. Cette ville est située entre la 2^{ème} rocade d'Alger et la pénétrante de Chéraga ce qui l'expose aux émissions du trafic routier (voir la figure 2.3). D'un point de vue activité industrielle, il existe dans cette ville ainsi qu'aux alentours des petites sociétés affiliées au secteur privé tels que fromagerie, chocolaterie, parfumerie, et industrie électrique, papeterie et pharmaceutique.

2.4.2. Caractéristiques environnementales

La localisation géographique du site d'exposition, entre le littoral et la Mitidja, lui permet de bénéficier d'un climat fortement influencé par les vents marins humides de nord-ouest et l'est, apportant une pluviométrie de 600 à 700 mm en moyenne annuelle. Quant à la température évolue entre 10 °C en hiver et 40 °C en été, tandis que l'humidité est relativement élevée, elle est de 60-70% en été et en hiver, elle dépasse 80%. Ces paramètres ont été soulevés durant l'exposition des échantillons ce qui nous a permis de voir la variation de la température et de l'humidité du site. Dans ce qui suit, les détails concernant les caractéristiques environnementales sont détaillés.

2.4.2.1. Température

Température intervient dans les processus biologiques et chimiques de la biosphère ainsi que dans l'activité humaine, elle représente donc un facteur sur la pollution atmosphérique. La ville traverse au cours de l'année deux périodes principales un hiver froid marqué par des températures sensiblement basses et un été chaud et humide. L'évolution de la température ressentie en ville de Baba Hassan qui est le site d'exposition est donnée dans la figure 2.4. Le maximum des températures est enregistré durant le mois de Juillet atteignant de 33 à 37°C, parallèlement les températures les plus basses enregistrées en hiver sont au mois de Janvier avec une valeur moyennant 10 °C.

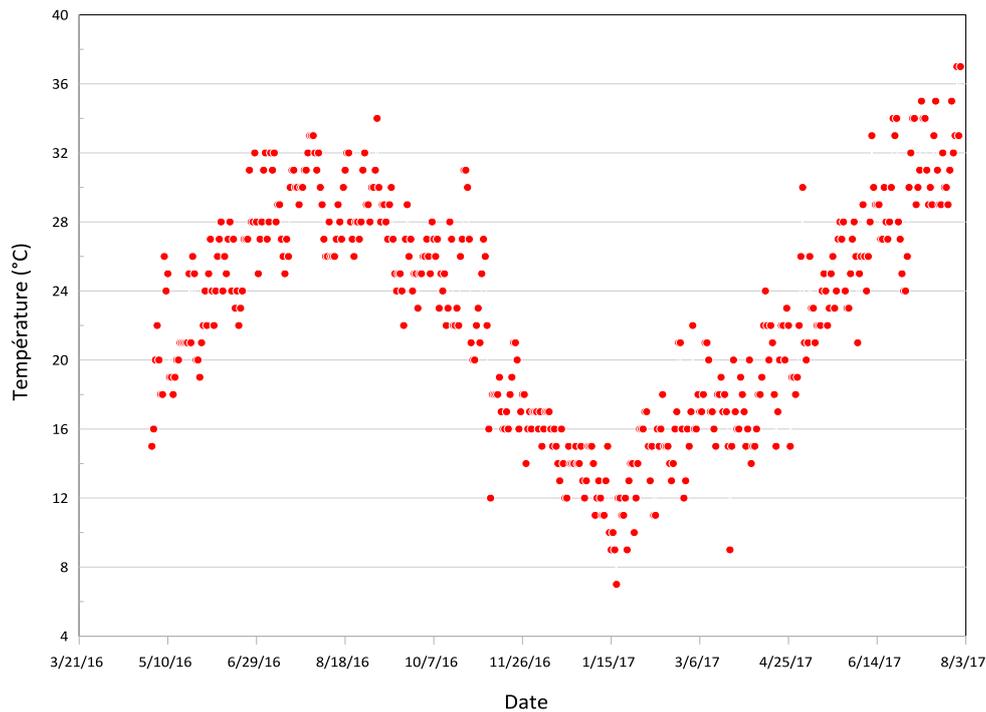


Figure 2.4. Evolution de la température du site durant la période d'exposition des échantillons.

2.4.2.2. Pluviométrie

L'irrégularité saisonnière et la distribution annuelle des précipitations sont illustrées dans la figure 2.5. Les précipitations oscillent, en cette période entre 2 à 18 mm en saison hivernale, le mois le plus arrosé est Janvier avec 107 mm de pluie.

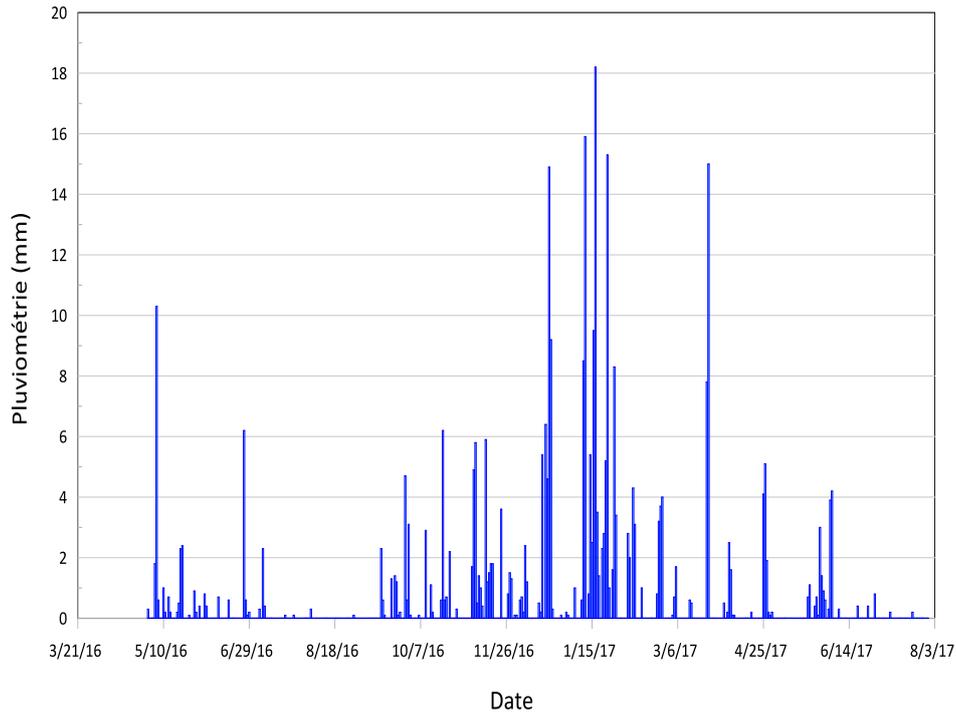


Figure 2.5. Evolution de la pluviométrie du site durant la période d'exposition des échantillons.

2.4.2.3. Humidité

D'après la figure 2.6, nous constatons que l'humidité relative moyenne annuelle est supérieure à 60% même en saison estivale. Elle atteint son minimum durant le mois de Juillet, Août (inférieur à 40%). Le maximum est enregistré dans les mois de Décembre, Janvier et Février avec une moyenne supérieur à 80%.

2.4.2.4. Le Vent

Le vent possède un régime de déplacement variable en fonction de l'altitude, la pression atmosphérique et les saisons. C'est un facteur climatique qui entraîne des variations de températures et d'humidité et exercent une action mécanique et physiologique sur les arbres. Le site d'exposition est localisé entre le littoral et la Mitidja, il est fortement influencé par les vents marins humides de Nord-Ouest et l'Est. Les vents du Nord sont généralement frais, leur vitesse moyenne annuelle est de 17,6 Km/h.

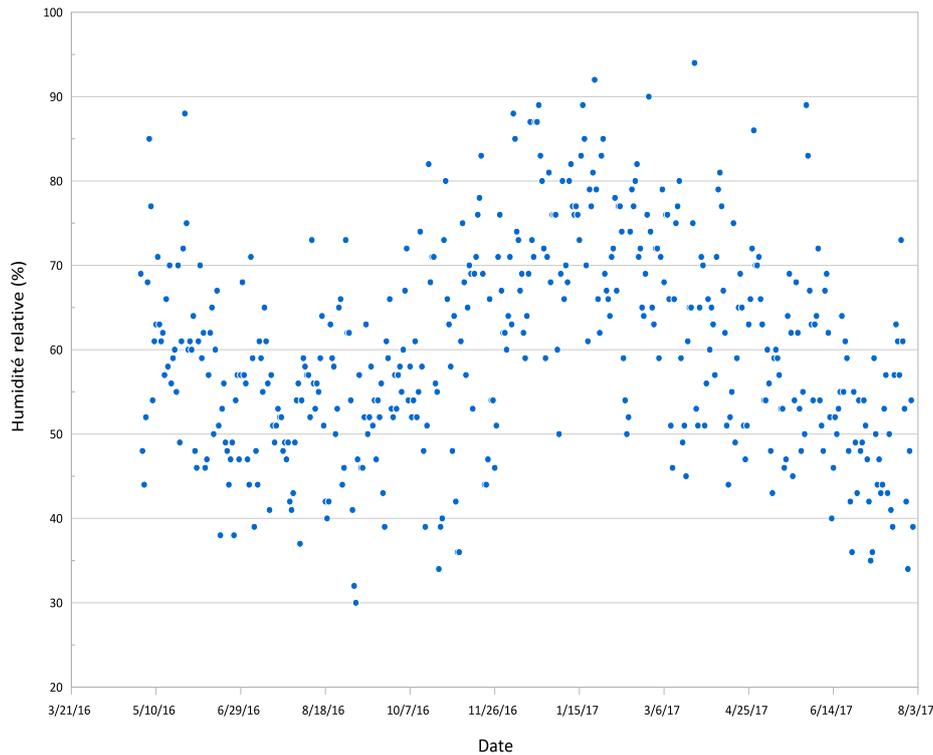


Figure 2.6. Evolution de l’humidité relative du site durant la période d’exposition des échantillons.

2.5. Exposition des échantillons

Les échantillons sont analysés et pesés dans le but de comptabiliser la différence et la variation de poids due à la corrosion atmosphérique qui s’est développée lors de l’exposition à l’atmosphère. Les échantillons placés du côté Ouest, exposés à une atmosphère considérée urbaine avec une inclinaison de 45° par rapport à la normale (voir la photo de la figure 2.7).



Figure 2.7. Exposition des échantillons, à gauche lors de l’exposition, à droite après un mois d’exposition.

Afin de suivre l’évolution de la corrosion dans le temps, les échantillons ont été analysés chaque quinzaine et cela durant 533 jours. De plus une prise de température et d’humidité relative a été faite. Après une certaine période estimée à un mois d’exposition une couche de rouille a recouverte la surface des échantillons, et s’accroît durant l’exposition comme est observé dans la figure 3.2 à droite.

Les techniques de caractérisation utilisées afin d’analyser l’état de la surface sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie Raman (RS), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie rétrodiffusion de Rutherford (RBS), et la spectroscopie photoélectron à rayon X (XPS). Le tableau 2.2 regroupe les différents échantillons avec les différentes analyses effectuées.

Tableau 2.2. Distribution des analyses par rapport aux échantillons.

échantillons	Prise de poids	MEB	EDS	AFM	DRX	SR	RBS	XPS
Acier	1	x	x	x		x		
	2	x	x		x	x		
	3	x	x			x		
	4	x	x					
	5	x						
	6	x						
Acier - Al	1	x	x		x	x		x
	2	x	x	x		x	x	
	3	x	x			x	x	x
	4	x						
	5	x	x				x	
	6	x	x					
	7	x						
	8	x						
Acier - Ti	1	x	x			x	x	
	2	x	x	x		x	x	x
	3	x	x			x	x	
	4	x	x		x			
	5	x						
	6	x						

2.6. Analyse de la surface

Les échantillons exposés à l’atmosphère subissent une dégradation générale par les polluants atmosphériques. Cette dégradation est traduite par une variation du poids. Comme indiqué précédemment, les échantillons sont pesés périodiquement à l’aide d’une balance de laboratoire de marque Kern avec une résolution de 0.0001 g ce qui permet d’obtenir la variation de poids le plus faible. Les poids prélevés pour les échantillons sont donnés en annexe. Les prises de poids des échantillons s’est étendus sur 533 jours (voir plus pour quelques échantillons), les points obtenus après soustraction du poids initial (avant exposition) sont représentés sous forme de graphe, dans le but d’illustrer l’influence des couches minces métalliques sur la corrosion atmosphérique de l’acier.

2.7. Caractérisation de la surface

2.7.1. Caractérisation morphologique

2.7.1.1. Microscope électronique à balayage

La morphologie de la surface a été étudiée par la microscopie électronique à balayage. L'équipement utilisé est de type JEOL JSM 6360 LV. Étant donné que le substrat est conducteur, la métallisation des échantillons n'a pas lieu d'être. L'énergie des électrons est de l'ordre de 15 kV. Afin de mieux visualiser la répartition des couches formées durant l'exposition, une coupe transversale a été faite et en utilisant la technique de détection des électrons rétrodiffusés. Les analyses sont effectuées au sein des laboratoires caractérisation au Centre de Développement des Technologies Avancées.

En plus de la caractérisation morphologique, une analyse élémentaire a été effectuée à l'aide d'analyseur EDAX, qui a permis de regrouper les éléments chimiques présents sur la surface de chaque échantillon.

2.7.1.2. Microscope à force atomique

La topographie de la surface a été visualisée par le microscope à force atomique de type Bruker Dimension Icon (figure 3.5), caractérisé par ses fonctions multimodes. La résolution verticale et horizontale est de 256 x 256 par surface, avec une vitesse de balayage de 0.501 Hz. Les données collectées sont traitées par le logiciel NanoscopeAnalysis 1.8.

Les échantillons n'ont pas subi de prétraitement et la surface à analyser est de 5 x 5 μm^2 . Les images sont acquises à sec à température ambiante et le microscope est utilisé en mode intermittent (tapping).

Les surfaces peuvent être comparées en termes de paramètres de rugosité, tels que la rugosité moyenne (Ra), La moyenne des racines carrées Z (Rq), ainsi la différence moyenne de hauteur entre le pic le plus élevé et les cinq vallées les plus basses (Rz). Les paramètres de rugosité ne doivent pas être considérés comme des valeurs absolues de rugosité [4].

2.7.2. Caractérisation des phases

2.7.2.1. Diffraction des rayons X

L'identification des phases a été effectuée en premier lieu par un diffractomètre des rayons X, en utilisant une source fixe de rayons X (généralement Cu K α , avec une énergie de 8,04 keV et une longueur d'onde de 0,154 nm) et un détecteur mobile, qui balaye l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle (2 θ) entre l'entrée et les faisceaux diffractés.

Dans notre travail, l'équipement utilisé est de type BRUKER D8 advance doté de logiciel de traitement de données AVA Application Diffrac plus 50. R1. L'analyse cristallographique des échantillons a été réalisée à température ambiante avec un angle de 2 θ de 10° à 80° avec une vitesse de balayage de 0,05°/s. Cependant le spectre obtenu n'était pas révélateur et l'identification des phases présentes dans la couche corrodée était impossible. Ceci est dû au fait que la surface est amorphe et les spectres présentent un bruit de fond très intense.

2.7.2.2. Spectroscopie Raman

Le dispositif expérimental utilisé est de type HORIBA HR-Evolution d'une focale de 300 nm, ce qui améliore le pouvoir de résolution, il fonctionne avec trois longueurs d'onde 632nm

(visible), 785nm (infra-rouge) et 325nm (ultra-violet), la longueur d'onde utilisée pour la caractérisation de nos échantillons est 632 nm.

Le dispositif comprend :

- Une source de lumière monochromatique, avec une puissance de sortie réglable.
- Un microscope optique, qui permet la focalisation du faisceau sur la surface du dépôt.
- Un système de miroirs et de filtres, qui permettent d'isoler la diffusion Raman.
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffuse.

La taille de la zone irradiée est de l'ordre du micromètre carré, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.

Les spectres Raman ont été observés dans la bande comprise entre 4000 et 20 cm^{-1} à température ambiante pour visualiser toutes les raies possibles, en utilisant un laser vers 632 nm, et la puissance d'excitation est entre 0,54 - 3,65 mW. Le grandissement utilisé ($\times 100$) focalise le rayonnement sur l'échantillon avec un spot de diamètre de 2-3 μm . Les bandes Raman, présentent les caractéristiques des différents hydroxydes formés lors de la vibration longitudinale de l'hydroxyle. Les caractéristiques des spectres Raman obtenus (fréquence, intensité, position des pics, largeur à mi-hauteur...) Sont analysées par le logiciel LabSpec de HORIBA. Dans cette étude, on suppose que les bandes obtenues sont similaires à celles obtenues sur les matériaux massifs.

2.7.3. Caractérisation élémentaire

2.7.3.1. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

Cette analyse a été utilisée pour la détection des éléments présents sur la couche. De plus on peut déduire la présence des couches sur le substrat, autrement dit, elle nous renseigne sur l'effet de la corrosion atmosphérique sur les couches métalliques déposées et leur influence sur leur rôle concernant la résistance contre la corrosion.

L'analyse des échantillons est effectuée dans un appareil RBS dont l'accélérateur est de type Van de Graff en utilisant un faisceau des ions d'hélium de 2 MeV, avec un angle de diffusion de 160-165°. Le but d'utiliser cette analyse dans ce travail est la détermination des éléments constituant la couche corrodée de nos échantillons d'acier revêtus par le métal Aluminium et Titane. Les échantillons n'ont pas subi de prétraitement, ce qui pourrait altérer les couches d'aluminium et du titane ce qui pourrait fausser les résultats.

Le spectre RBS est la courbe qui donne le nombre d'impulsions en fonction de leurs énergies. D'une façon générale, il est composé de pics plus ou moins larges. On distinguera, à basse énergie, les fronts correspondant aux atomes diffuseurs légers. Les fronts se décalent ensuite vers les grandes énergies au fur et à mesure que leur nombre atomique croît. Un pic est délimité à haute énergie s'il correspond à un élément plus profond dans l'échantillon. La largeur du pic dépend de la profondeur à laquelle se trouve l'atome le plus profond. Quant à la hauteur, elle est liée à la largeur de façon qu'elles définissent une aire du pic proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon et sa section efficace (donc elle augmente en fonction de la masse de l'atome diffuseur). Pour déduire les informations d'un spectre RBS, des programmes appropriés sont dédiés à cet effet, ils regroupent les banques des données nécessaires pour évaluer les pouvoirs d'arrêt et les sections efficaces.

Les étapes de calculs sont effectuées comme suit :

- ✓ On introduit tous les paramètres expérimentaux fixes : $E_0 = 2\text{MeV}$ et $\theta = 165^\circ$; on introduit ensuite les valeurs calculées des paramètres de conversion énergie-canal et la résolution du détecteur $\Delta E_d = 20 \text{ Kev}$.
- ✓ On saisit ensuite les variables caractérisant la cible, éventuellement le nombre de films présents dans la couche et le substrat en proposant des noms d'élément (s'ils sont inconnus) qui les composent et leurs densités surfaciques respectives. Quand la courbe calculée est bien ajustée sur la courbe expérimentale, on dit alors que nous avons réalisé un « fit ».
- ✓ à l'aide d'un logiciel de simulation Rump, les données sont extraites et les spectres énergétiques expérimentaux de rétrodiffusion des particules alpha 2Mev sur chaque échantillon correspondant sont obtenus.

2.7.3.2. Spectroscopie photoélectron à rayon X

L'objectif de l'utilisation de cette technique est d'obtenir la composition superficielle et l'état chimique de chaque élément qui se trouve sur la couche corrodée des échantillons étudiés. Ceci permet de mieux comprendre les modifications des surfaces et leur mécanisme.

L'expérience a été réalisée sur un équipement SIENTA-OMICRON doté d'une source de rayons X monochromatiques Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Des pas de 0.5 eV et de 0,05 eV ont été utilisés pour les levés et les spectres à moyenne et haute résolution, respectivement. Les spectres ont été recueillis à la température ambiante. La quantification a été effectuée à l'aide du logiciel d'analyse des données (le logiciel MATRIX V3), associé à l'équipement SIENTA-OMICRON, après avoir effectué une analyse de correction de fond de Shirley.

L'échantillon de taille $1 \times 1 \text{ cm}^2$, est irradié par des rayons X monochromatiques ce qui provoque l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique de ces photoélectrons est mesurée. Le spectre obtenu donc est l'intensité de ces photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique mesurée. Les photons X incidents ont la même énergie, puisque le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein en calculant la différence entre l'énergie des rayons X incidents et l'énergie cinétique des photoélectrons. Dans ce cas l'énergie du photon X incident est de l'ordre 1486.6 eV. La profondeur d'analyse est de l'ordre de 10 nm et la taille des échantillons doit être $1 \times 1 \text{ cm}^2$. L'équipement utilisé est celui du laboratoire matériaux LABMAT de l'école polytechnique d'Oran.

3.7. Conclusion

L'utilisation de ces différentes techniques a permis de mieux caractériser la couche corrodée formée sur la surface de l'acier, lors de l'exposition des spécimens à une atmosphère urbaine. L'identification des différents éléments présents sur la surface à travers ces techniques a contribué à la compréhension du comportement de la surface exposée à la corrosion atmosphérique.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] BARDEL, Einar. Corrosion and protection. Londres: edition Springer, 2003. 328 p. ISBN 1-85233-758-3
- [2] SCHWEITZER, Philip A. Fundamental of metallic corrosion, atmosphere and media corrosion of metals. 2^{ème} edition. New York: edition CRC Press, 2007. 750 p. ISBN 978-0-8493-8243-7
- [3] AHNIA, Fatma. Etude du comportement en milieu marin des couches d'aluminium/acier réalisée par projection à l'arc électrique. 100 p.
Mémoire de Magister : Génie de l'Environnement : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2010.
- [4] KHULBE, Kailash C. FENG, CY. MATSUURA, Takeshi. Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy. Berlin: edition Springer, 2008. 198 p. ISBN 978-3-540-73993-7

Chapitre 3

Résultats et discussion

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3. Résultats et discussion

3.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à présenter et discuter l'ensemble des résultats trouvés. Nous rappelons qu'après avoir exposé les échantillons à une atmosphère urbaine durant une année, plusieurs analyses ont été effectuées afin d'évaluer et mettre en évidence le changement de l'état de la surface de ces échantillons durant leurs expositions. L'identification de la composition de la surface de l'acier après la formation de la couche corrodée a fait l'objet de cette étude, grâce à l'utilisation de nombreuses méthodes de caractérisation.

La morphologie et l'analyse de la surface corrodée ont fait l'objet principal de ce travail. Des investigations en profondeur ont permis d'identifier, analyser et de comparer les résultats trouvés avec d'autres recherches.

L'état de la surface a été clairement altéré après avoir été exposée à l'atmosphère, puisque la couche corrodée varie considérablement selon la nature de l'environnement.

3.2. Caractérisation de surface des échantillons

3.2.1. Analyse gravimétrique

Plusieurs études antérieures [1-5] ont montré que la corrosion atmosphérique de l'acier peut être exprimée par équation :

$$C = At^n$$

Avec C : la perte de poids

t : temps d'exposition

A et n : constantes à déterminer expérimentalement.

Habituellement, la corrosion de l'acier est évaluée en mesurant la perte de masse pendant le processus de corrosion. Avant la pesée, les échantillons sont gravés (la gravure chimique est une réaction chimique caractérisée par l'attaque de solution acide afin d'enlever une couche de la surface) dans une solution chimique appropriée afin d'enlever la couche de rouille. Cependant dans le travail présent, les échantillons sont directement pesés sans n'avoir subi aucun traitement chimique, en raison de la présence du revêtement, qui pourrait être affecté par la solution de gravure. Pour cette raison, nos spécimens sont périodiquement retirés du lieu d'exposition, pour être pesés et observés par microscopie.

La surface de l'acier durant l'exposition à l'atmosphère est accompagnée par la croissance d'une couche de rouille, qui peut contenir α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, magnétite et rouille amorphe [6].

La figure 3.1 représente la variation de masse des échantillons avec et sans protection pour une durée d'une année.

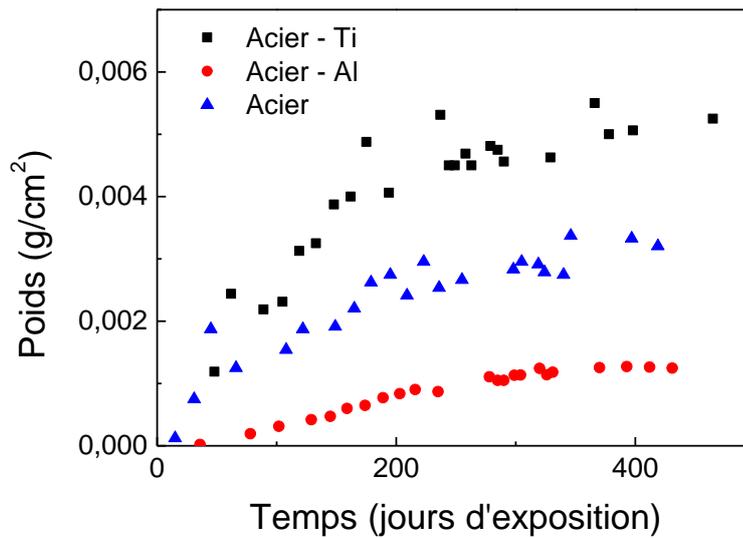


Figure 3.1. Évolution du poids des échantillons durant une année d'exposition à une atmosphère urbaine.

Le graphe montre l'évolution du poids des trois échantillons. Il est clair que le métal couvert par l'aluminium présente la meilleure protection contre la corrosion atmosphérique par rapport aux autres. Ceci peut être expliqué par la grande stabilité des films d'alumine formés au contact de la couche d'aluminium avec l'atmosphère. La principale caractéristique de la corrosion de l'aluminium est la présence de rouille dans une zone très limitée et tend par contre à former des piques [7]. Cela signifie que le revêtement d'aluminium inhibe la formation de la rouille et que la croissance de la rouille suit le mode Volmer Weber. Dans la croissance de Volmer-Weber (VW), les interactions adatome-adatome sont plus fortes que celles de l'adatome avec la surface, ce qui conduit à la formation d'amas ou d'îlots tridimensionnels d'adatomes [8].

Dans la même figure, on observe que le métal revêtu avec le titane est très sensible à la corrosion atmosphérique, et fait l'objet d'une corrosion très sévère, du fait de la croissance relativement rapide de la couche de corrosion. Cela ne peut être expliqué par le fait que la vitesse de corrosion obtenue est le résultat de la sommation de la corrosion du titane et celle de l'acier. En contact d'air, le titane agit comme un piège de particules atmosphériques ce qui engendre l'accélération du mécanisme de corrosion.

Il y a lieu de noter que la cinétique de corrosion des échantillons analysés tend à se stabiliser après 5 mois d'exposition.

Les graphes obtenus ont été corrélés dans le but de vérifier si la cinétique de corrosion de ces échantillons suit la loi proposée précédemment. Les courbes obtenus sont présentés en coordonnées logarithmiques tel que montré sur la figure 3.2.

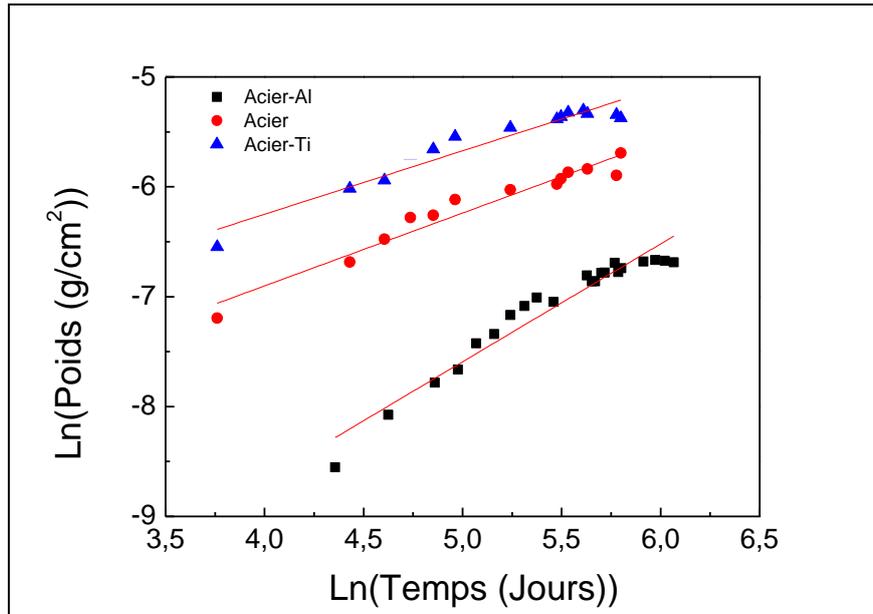


Figure 3.2. Corrélation linéaire des graphes de la cinétique de corrosion des trois échantillons.

Les droites de corrélation sont obtenues avec des coefficients supérieurs à 0.9 ce qui confirme que la cinétique de la corrosion atmosphérique de l'acier que ce soit revêtu avec le titane ou l'aluminium ou bien sans protection, obéit à l'équation de corrosion citée antérieurement.

Le tableau 3.1 regroupe les valeurs des constantes déterminées pour les trois échantillons ainsi que la valeur des coefficients R^2 .

Table 3.1. Résultats expérimentaux de constantes de l'équation de la cinétique de corrosion.

Equation	Log C = log A + n log t		
Echantillons	Acier	Acier – Al	Acier – Ti
R^2	0.94341	0.93853	0.92131
A	$6.907 \cdot 10^{-4}$	$9.881 \cdot 10^{-5}$	$1.346 \cdot 10^{-3}$
n	0.663	1.072	0.577

On observe bien que la valeur de R^2 avoisine l'unité pour tous les échantillons, ce qui permet de conclure que la corrosion atmosphérique de l'acier obéit parfaitement l'équation proposée précédemment et cela s'applique aussi pour le revêtement avec couche mince d'aluminium et de titane.

L'exposant n reflète la variation gravimétrique pendant le temps d'exposition et l'évolution de la corrosion de l'acier. Il est fortement influencé par la composition chimique de l'acier et les paramètres environnementaux [9].

La résistance à la corrosion atmosphérique de l'aluminium et de l'acier a déjà été étudiée par plusieurs auteurs [10-15]. La corrosion de l'acier a montré une sévérité importante dans les milieux industriels où les polluants atmosphériques (tel que SO_2 et Cl) accélèrent le processus de corrosion en présence d'humidité élevée. Lors de l'exposition de l'acier et de l'aluminium en milieu marin et industriel/ marin durant 3 ans, l'acier a enregistré un taux de corrosion plus élevé et croissant par rapport à l'aluminium pour lequel sa vitesse de corrosion diminuait avec le temps, ce qui permet de conclure que l'aluminium est très résistant à la

corrosion atmosphérique. Ce résultat observé par Almarshed *et al.* [16] est en parfaite concordance avec les résultats trouvés en milieu urbain. Un résultat similaire a été obtenu lors de l'exposition de l'aluminium dans plusieurs sites (urbains) durant 12, 24 et 42 mois, où le taux de corrosion était négligeable et avoisine $2 \text{ g m}^{-2}\text{an}^{-1}$ [17, 18]. Par la suite la corrosion tend à se stabiliser après 24 mois, cela pouvant être expliqué par l'adhésion des produits de la corrosion à la surface qui devient plus dense et épais et par conséquent protège la surface [16, 19].

Par contre dans les régions industrielles ou marines, où le taux du chlore est important, l'aluminium enregistre une corrosion locale appréciable par rapport aux autres sites urbains ou ruraux, ceci est dû au taux élevé d'humidité qui favorise la corrosion d'aluminium [20].

3.2.2. Caractérisation morphologique

3.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la surface métallique corrodée lors de son exposition varie considérablement selon la nature de l'environnement. Plusieurs auteurs ont étudié l'état de la surface des métaux corrodés après exposition dans différents type d'atmosphère, entre autre l'acier, l'aluminium, le zinc, le titane, le magnésium...etc [21-26]

La microscopie électronique à balayage est devenue la méthode la plus appropriée pour caractériser l'état de la surface après exposition [27].

La morphologie de la surface des différents échantillons a été étudiée par microscope électronique à balayage. La figure 3. 3 regroupe les images de la surface d'acier analysée avant exposition et après 6 et 12 mois d'exposition dans la ville de Baba Hassen à Alger.

L'état de la surface a été clairement altéré après avoir été exposée à l'atmosphère. Les figures montrent des structures des plates fines ou rosace indiquant la présence de lepidocrocite. Après une année, on constate que la couche corrodée devient plus dense et compacte, de plus des fissures sont observée dans les figures (b et c), ceci peut être expliqué par l'état de rugosité de la surface qui permet d'accélérer le processus de corrosion. L'image obtenue par les électrons rétrodiffusés montre des zones relativement sombres, indiquant probablement une corrosion profonde [7].

Ces résultats sont en parfaite concordance avec plusieurs travaux réalisés auparavant. Entre autre, De la Fuente [4], dans son étude sur la corrosion de l'acier durant treize ans et à travers plusieurs sites d'exposition en Espagne. Il a rapporté qu'en zone urbaine la structure de la rouille apparaît sous forme de rosaces indiquant la présence prédominante de lepidocrocite. La même morphologie a été trouvée dans la rouille formée dans le site à atmosphère industrielle, qui est caractérisée par la présence principalement du soufre et le chlore. Par contre, en milieu marin la morphologie apparaît sous forme de cristaux de sable qui traduit aussi la présence de lepidocrocite.

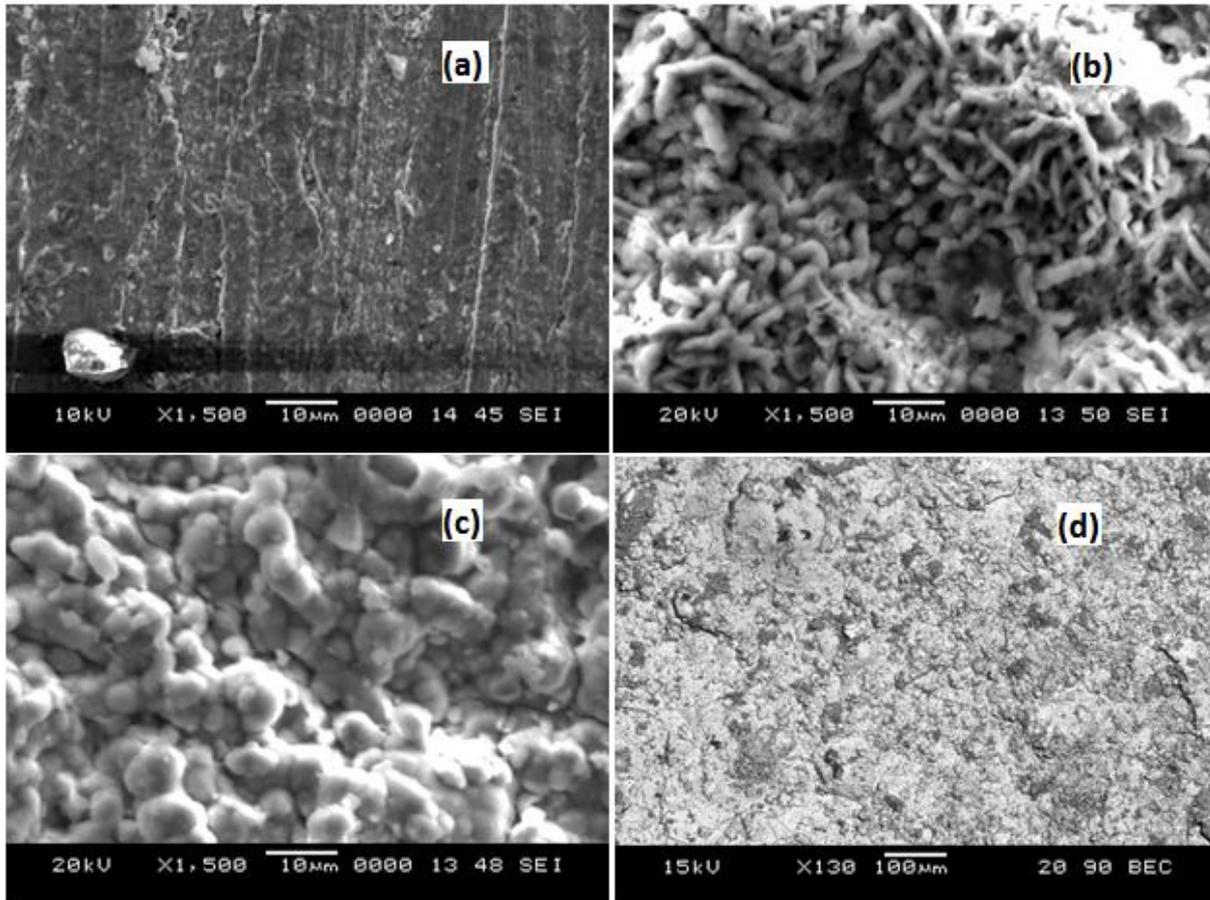


Figure 3.3. Morphologie de la surface d'acier exposé à une atmosphère urbaine. (a) avant exposition, (b) après 6 mois d'exposition, (c) après une année d'exposition, (d) image obtenue par des électrons rétrodiffusés après une année d'exposition.

Antunes *et al.* [21], se sont également intéressés à la corrosion atmosphérique d'acier dans différents sites d'exposition au Brésil mais à courte durée (un mois).

Les sites d'exposition sont des atmosphères urbaine, industrielle et humide (près d'une forêt). La couche corrodée apparaît en atmosphère urbaine en rosaces et en cristaux de sable en milieu industriel indiquant la présence majoritaire de lépidocrocite. Par contre en atmosphère humide la morphologie est de type de boule de coton caractérisant la présence principale de goethite.

Une morphologie étroitement similaire est obtenue dans plusieurs sites de test (industriel modéré et marin) dans l'autre côté d'Amérique latine, précisément en Colombie. Castano *et al.* [28], ont trouvé après une exposition de quatorze mois, une précellence remarquable de lépidocrocite qui apparaît sous toutes ses formes, en rosaces et plates cristallisées en région industrielle modéré et sous forme de cordes de longueur de centaine de micromètre. Exception faite pour la région rurale où la couche corrodée apparaît sous forme de boule de coton caractérisant la prédominance de goethite par rapport à lépidocrocite.

Wang *et al.*[9], ont étudié deux types d'acier, ordinaire et résistant aux intempéries durant cinq ans d'exposition dans trois atmosphères urbaine/rural, industriel et marine. La

caractérisation par microscopie électronique à balayage a montré la présence de structures plates fine denses et compactes justifiant la prédominance de lepidocrocite.

D'autre part, des divergences sont enregistrées par rapport à d'autres études d'investigation sur la caractérisation de la couche corrodée suite à la corrosion atmosphérique d'acier. En effet, Raman [22] a consacré ses recherches pour la caractérisation des travées des ponts se trouvant à Louisiane, ces derniers sont exposés à des intempéries agressives. Il a trouvé que les oxydes formés sont généralement denses, ils ont une morphologie de grain de sable qui révèle la présence de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aussi présentent une phase dense, plate et sombre à la surface de contact du métal.

On constate donc que la lepidocrocite est l'oxyde prédominant dans la couche corrodée de l'acier. La même morphologie a été observée pour les échantillons d'acier couverts par la couche mince de titane. Ces derniers ont enregistré une corrosion relativement sévère. La figure 3.4 illustre la morphologie obtenue avant et après exposition à 6 et 12 mois.

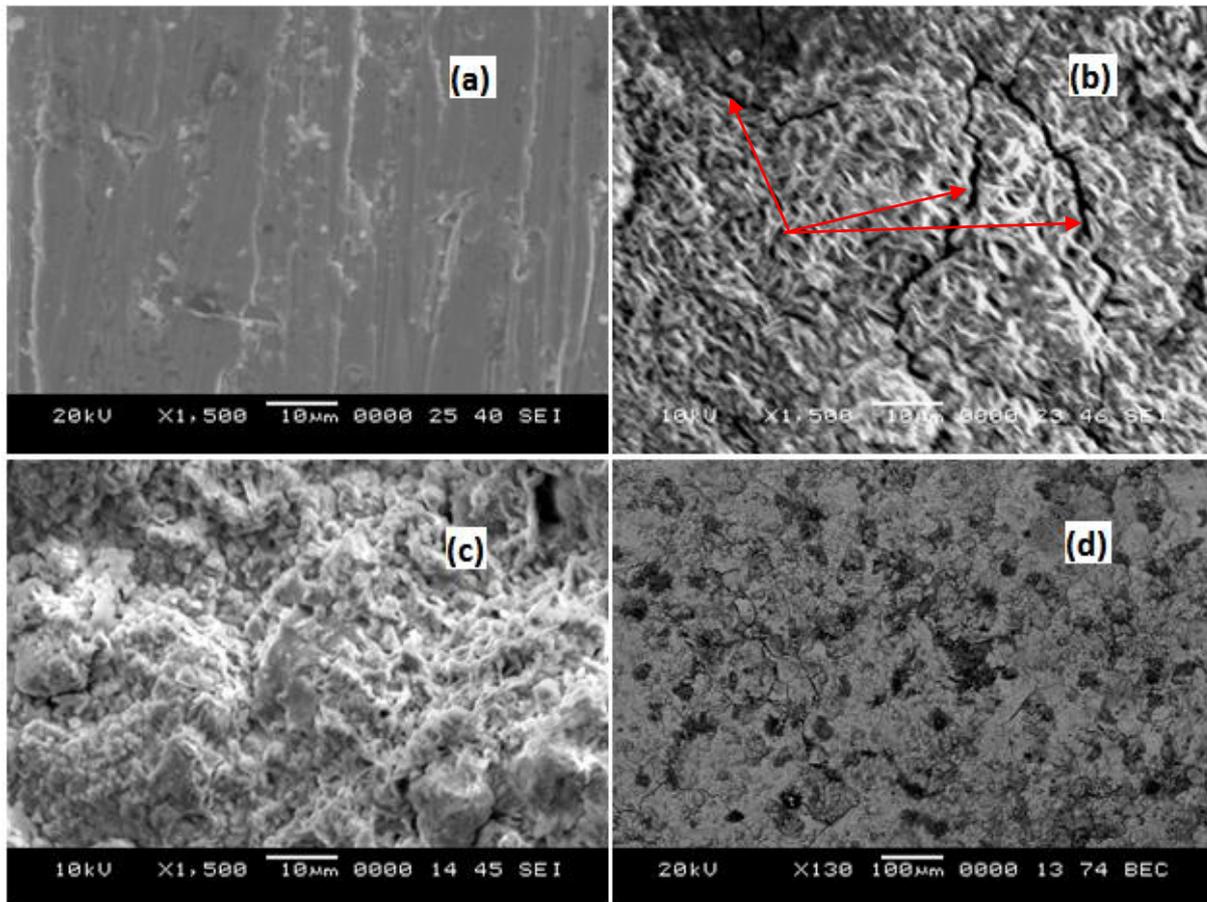


Figure 3.4. Morphologie de la surface d'acier - Ti exposé à une atmosphère urbaine. (a) avant exposition, (b) après 6 mois d'exposition, (c) après une année d'exposition, (d) image obtenue par des rétrodiffusés secondaires après une année d'exposition.

La figure montre clairement des structures de rosaces et de plates fines, qui traduit la prédominance de lepidocrocite. De plus, des fissures importantes sont observées (illustrées par des flèches). Cela peut expliquer le taux de corrosion élevé pour ces échantillons.

Le craquage de la couche protectrice durant l'exposition engendre sa perméabilité à l'humidité. De plus, le titane est connu pour son rôle de piègeur. Il piège les polluants atmosphériques, ce qui engendre la croissance de la vitesse de corrosion.

On peut conclure donc que la couche protectrice du titane au lieu d'inhiber la corrosion l'a contrairement accélérée et cela peut être expliqué d'un côté, du fait que le titane est un élément métallique piègeur de constituant, ou bien ceci est dû au fait que l'adhérence de la couche a été rompue, ce qui a engendré les fissures importantes marquée sur la couche.

L'image obtenue par les électrons rétrodiffusés montre un niveau important de corrosion locale par rapport à l'acier décrit précédemment. Ceci confirme la sévérité de la corrosion observée pour cet échantillon [7].

Il y a lieu de noter que le comportement de la couche de titane vis-à-vis de la corrosion atmosphérique n'a pas été rapporté antérieurement, ce qui rend difficile toute comparaison avec les résultats obtenus dans ce travail.

Les échantillons d'acier - Al ont présenté une meilleure résistance à la corrosion atmosphérique, leur caractérisation morphologique était quasiment différente. L'aluminium se corrode localement en formant des piqures profondes. La figure 3.5 rassemble les résultats obtenus.

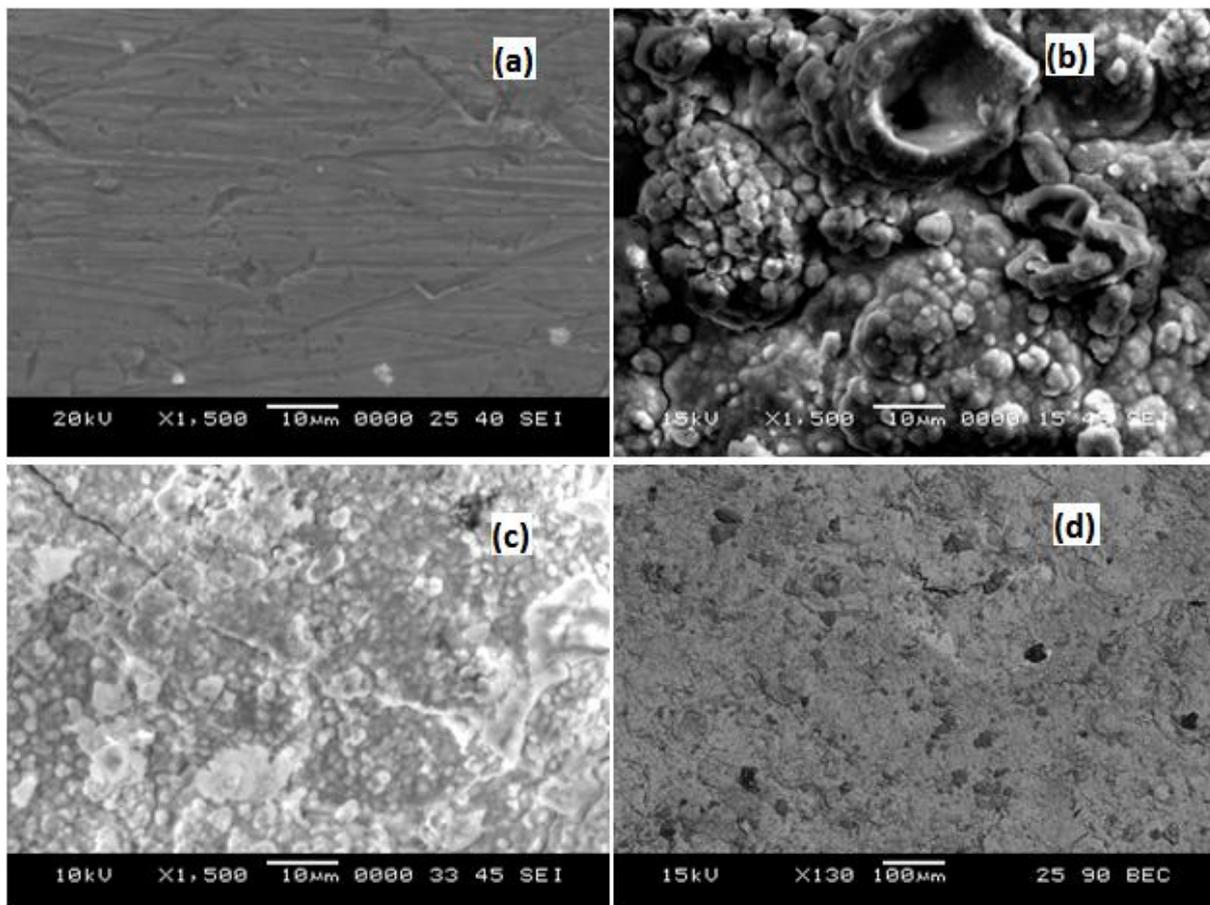


Figure 3.5. Morphologie de la surface d'acier - Al exposé à une atmosphère urbaine. (a) avant exposition, (b) après 6 mois d'exposition, (c) après une année d'exposition, (d) image obtenue par des rétrodiffusés secondaires après une année d'exposition.

Les images ci-dessus montrent la formation de trous qui seront transformés en piqûres de corrosion. Après une exposition de 12 mois, la structure de boule de coton qui se forme et se généralise sur toute la surface et s'accompagne d'apparition de fissures. Ce type de morphologie est caractéristique de la goethite. L'analyse par les électrons rétrodiffusés (figure 3.7 (d)) montre plusieurs points plus ou moins sombres indiquant la présence de piqûres de corrosion [7].

La corrosion de l'aluminium qu'il soit pur ou bien en alliage a fait objet de plusieurs investigations [28-33,]. Quelques résultats rapportés sur la morphologie de la couche corrodée sont en accord avec ceux trouvés dans cette étude. Toute fois une comparaison directe ne peut se faire du fait que dans le présent travail l'aluminium a été utilisé comme couche protectrice sur l'acier et donc la morphologie caractérise la corrosion de l'aluminium et l'acier.

Des études sur l'exposition d'aluminium pur à une atmosphère généralement urbaine en plusieurs sites d'exposition (Portugal, Espagne, chine) ont montré la formation de plusieurs trous qui se transforment après une exposition prolongée (de 6 à 48 mois) en piqûre de corrosion. Aussi, l'analyse par le MEB a montré la présence des fissures ou craquelures sur la surface corrodée [1, 17, 30, 31, 33]. La même structure a été trouvée par Sun et al. [1], mais l'atmosphère était plutôt désertique où plusieurs particule se déposent sur la surface. En atmosphère marine on note la présence de chlore marin qui a une bonne affinité avec l'aluminium. Cet élément accélère la formation des piqures de corrosion et l'étend sur toute la surface [30, 31, 34].

Une section transversale pour les trois types d'échantillons a été réalisée afin de pouvoir visualiser la couche oxydée. Les images sont regroupées dans la figure 3.6.

Il est clair d'après ces images que la couche de corrosion de l'échantillon acier – Ti est la plus épaisse par rapport aux autres. Elle apparait plus rigoureuse. Par contre, celle de l'échantillon acier – Al est très fine. De plus on constate la formation de piqures de corrosion profonde (en cercle rouge). Ce constat confirme les résultats trouvés et cités précédemment [7].

L'utilisation de l'analyse élémentaire pour ces échantillons a montré une présence particulièrement élevée d'Oxygène et le fer ce qui reflète l'oxydation métallique, comme est montré dans la figure 3.7.

Les autres constituants sont détectés à des proportions relativement élevées par rapport à la composition de l'acier donnée dans le chapitre précédant. Cette augmentation peut être expliquée par les dépôts de polluants atmosphériques durant l'exposition tels que, le soufre, le chlore et le carbone qui provient principalement du trafic routier. La soit de la composition de l'acier ou bien des particules atmosphériques déposées sur la surface. La présence du magnésium et du silicium pour l'échantillon acier – Al, est probablement dû par transferts lors du traitement mécanique avec le papier abrasif.

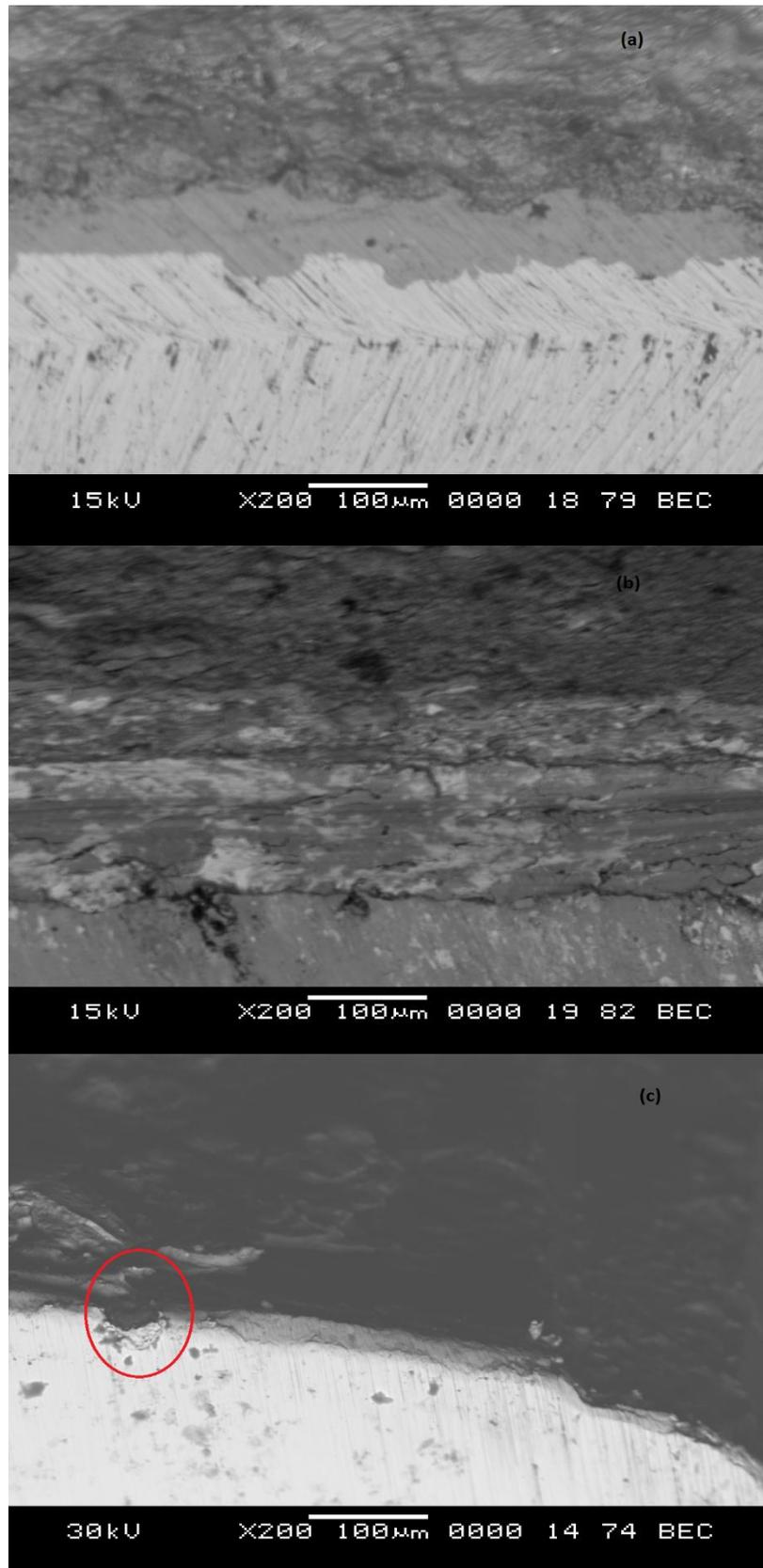


Figure 3.6. Coupe transversale des échantillons après une année d'exposition. (a) acier, (b) acier -Ti, (c) acier - Al

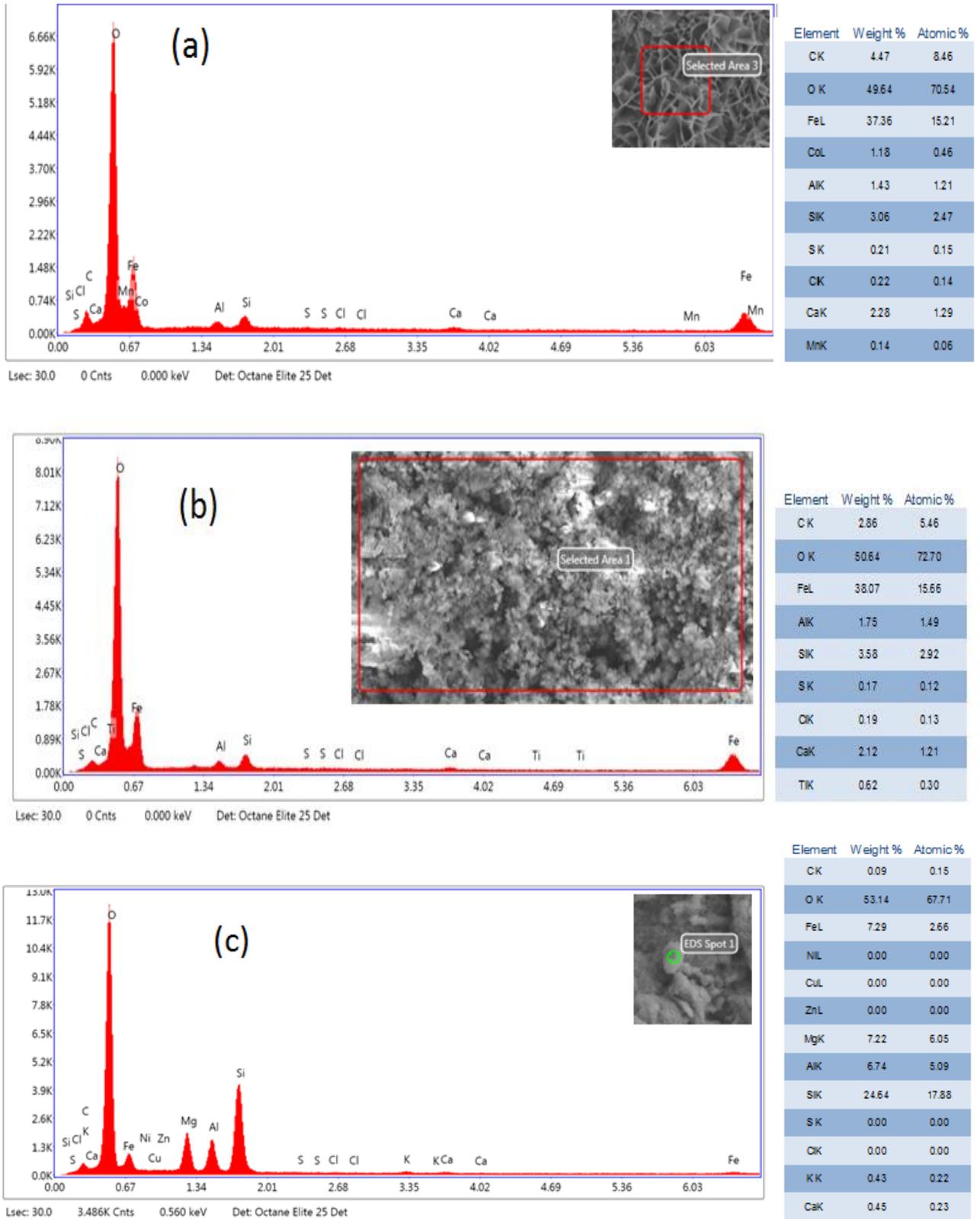


Figure 3.7. Analyse élémentaire EDS des échantillons après une année d'exposition. (a) acier, (b) acier-Ti, (c) acier-Al.

3.2.2.2. Microscopie à force atomique

Les échantillons ont été exploités par microscopie à force atomique afin d'étudier la topographie de la surface corrodée. Le microscope à force atomique fournit une meilleure mesure selon la direction verticale, contrairement au MEB. Le logiciel de cette technique peut fournir des données quantitatives sur la rugosité de la surface. Ces données peuvent être utilisées pour établir un lien avec les conditions expérimentales qui dans ce cas, se présente soit par la nature de l'atmosphère d'exposition soit par l'influence des métaux utilisés pour le revêtement de l'acier.

La caractérisation des échantillons a été réalisée à température ambiante sans prétraitement préalable. La figure 3.8 montre sans contact la topographie en mode 3D avec mesure de profondeur dans la direction z, sur une surface d'analyse de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Le code en intensité de couleur ayant les points les plus élevés. Les régions claires représentent les pics et les régions sombres les pores [35].

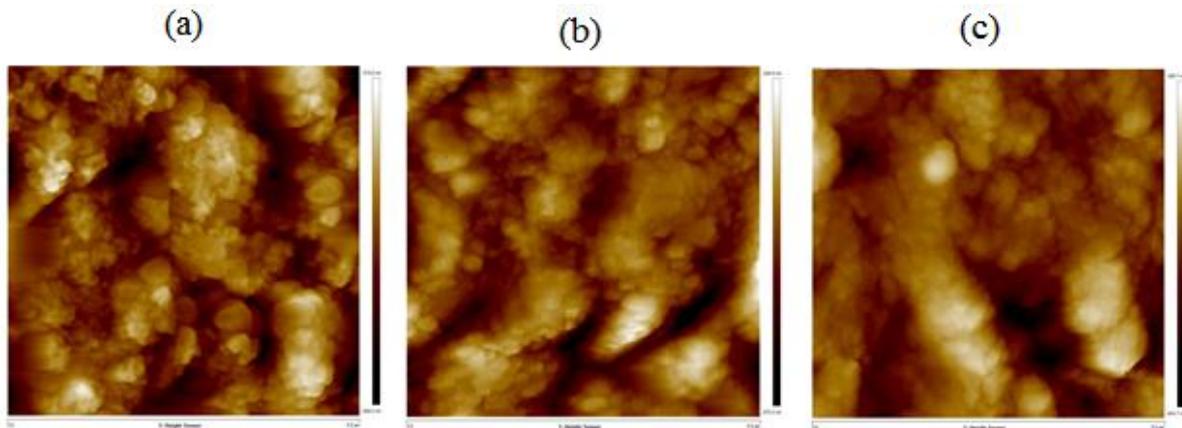


Figure 3.8. Topographie 2D de la surface corrodée des échantillons exposés à l'atmosphère urbaine durant une année, (a) acier, (b) acier – Ti, (c) acier – Al.

On voit clairement une différence dans la topographie pour les trois échantillons (voir figure 3.9). On constate que l'acier présente une rugosité plus élevée en comparant avec les échantillons revêtus par le Ti et l'Al (voir tableau 3.2). Ce dernier présente une hauteur et une profondeur les plus élevées de 395 nm et 427.7 nm respectivement.

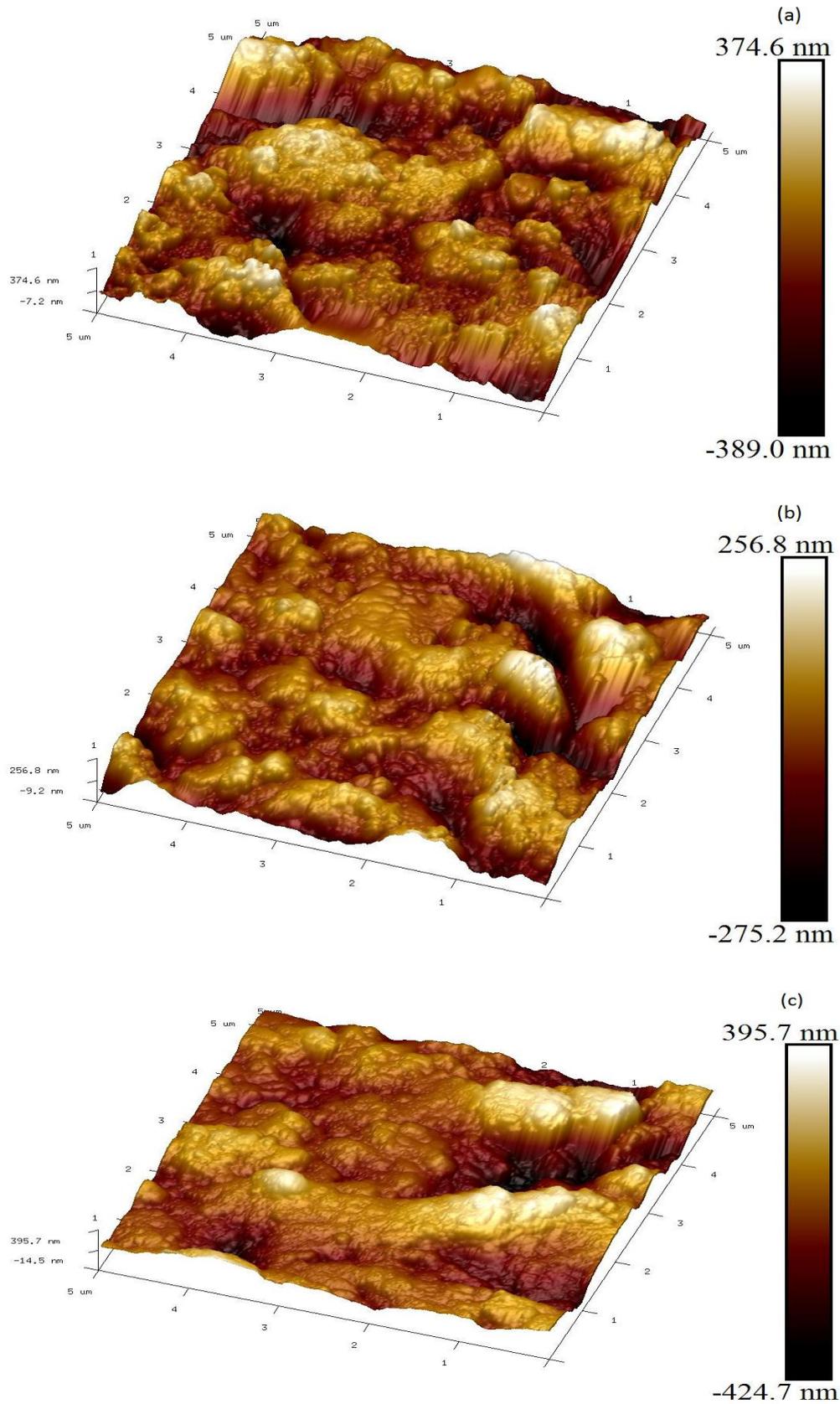


Figure 3.9. Image AFM en mode topographie en 3D de la surface corrodée après une année d'exposition en atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier -Ti, (c) acier - Al.

La figure 3.10 donne la réponse de balayage de la pointe du microscope sur la surface pour les trois échantillons. Les couleurs indiquées sur le graphe indiquent les passages du stylet à travers la surface de l'échantillon, aux extrémités et au milieu de la surface mesurée (montré par code de couleur). L'échantillon acier - Al a donné des hauteurs négatives plus élevées qui atteint 424.7 nm, cela confirme la formation des pores lors de la corrosion atmosphérique. D'ailleurs ce qui caractérise la corrosion par piqure de l'aluminium qui se produit localement. Ce résultat concorde parfaitement avec les résultats trouvés dans la section précédente [7]. Par contre, l'échantillon acier -Ti a montré une surface plus ou moins régulière. On note la valeur de rugosité la plus faible avec une hauteur de 256.8 nm.

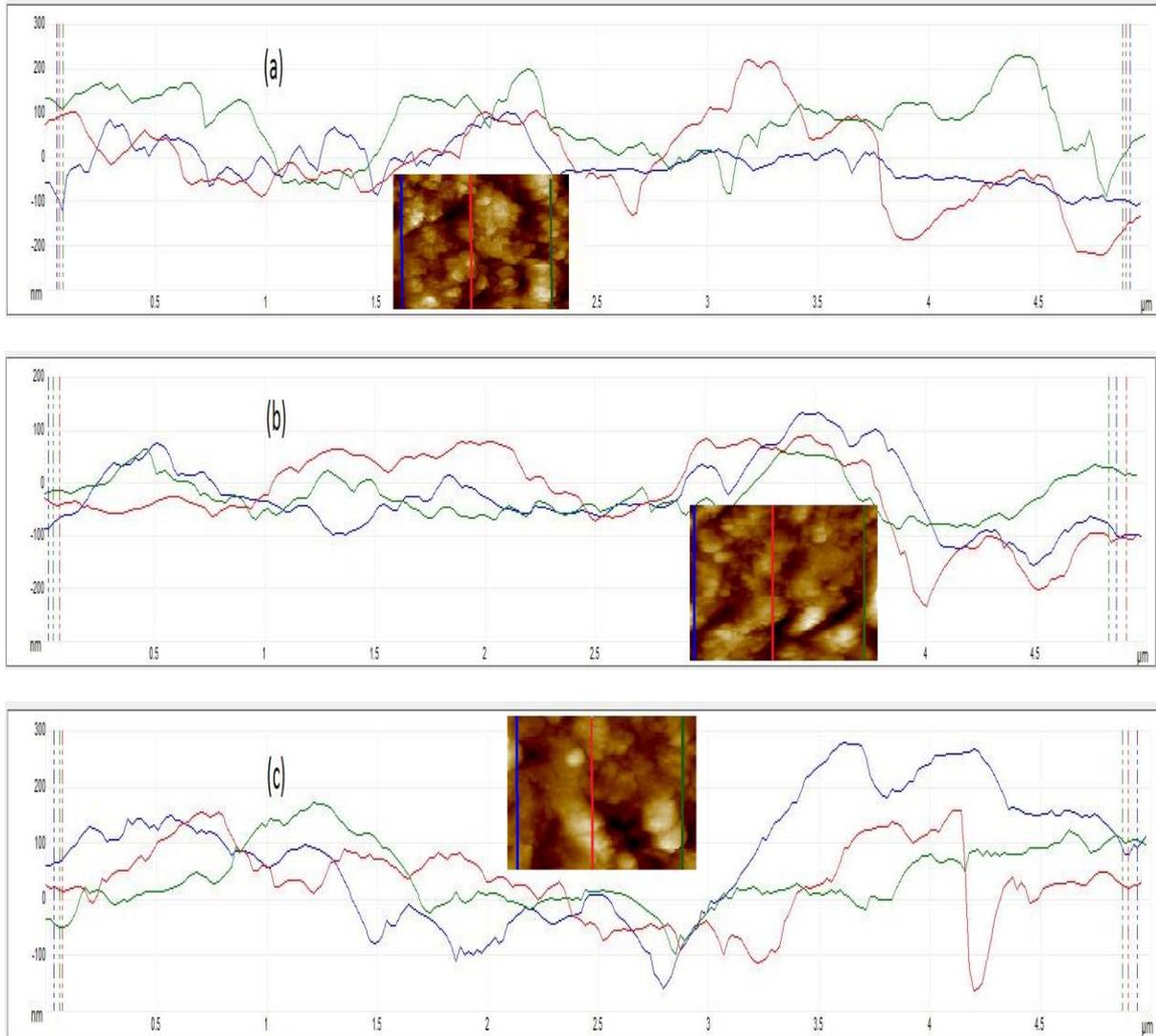


Figure 3.10. Profils de mesure sur la surface corrodée après une année d'exposition en atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier -Ti, (c) acier - Al.

Dans le tableau 3.2 on regroupe les différents résultats trouvés par l'analyse AFM.

Table 3.2. Résultats de rugosité des échantillons obtenus à partir de l'AFM.

Echantillons	Acier	Acier - Ti	Acier - Al
Ra (nm)	90.1	55.1	84.8
Sdr (%)	42.4	24.2	17.3

D'après le profil de mesure des échantillons acier, acier –Al et acier –Ti, on a un état de surface qui paraît plus ou moins rigoureuse avec une présence de pores qui est plus marquée pour l'échantillon acier – Al. La surface de l'échantillon acier – Ti montre une certaine régularité par rapport aux autres échantillons. L'acier présente une rugosité plus importante. Cela peut être expliqué par l'existence de traces qui restent après le polissage mécanique et deviennent des sites de nucléation et de croissance [35]. Cependant ces traces disparaissent pour les autres échantillons, car on estime que lors du dépôt par évaporation de couche mince, le métal recouvre ces traces ce qui engendre une diminution de la rugosité.

De plus, le calcul de la différence de surface (Sdr) a été fait pour montrer qu'elle est proportionnelle à la rugosité (voir le tableau 3.2). Elle est exprimée par le rapport entre la surface, en tenant compte de la hauteur z (S₃) et la surface du plan (x,y) (S₂) :

$$Sdr = \frac{S_3 - S_2}{S_2} \times 100$$

3.2.3. Caractérisation des phases

Il est intéressant d'identifier les phases présentes dans la couche corrodée formée lors de l'exposition de l'acier à l'atmosphère urbaine. Le type d'atmosphère et les particules présentes influent sur la composition de la phase.

3.2.3.1. Diffraction des rayons X

En premier lieu, on a fait appel à la diffraction des rayons X afin d'identifier les différentes phases, mais les spectres obtenus étaient insignifiants, ils représentent le bruit de fond comme est montré en figure 3.13. Ceci laisse croire que la phase obtenue était amorphe, et l'utilisation de cette technique était difficile voire impossible. Par contre la spectroscopie Raman était fructueuse et a été donc utilisée pour la détermination de la composition de la couche corrodée.

3.2.3.2. Spectroscopie Raman

Les échantillons étudiés ont fait objet d'une analyse par spectroscopie Raman afin de déterminer la composition de la couche corrodée. La spectroscopie Raman est la technique la plus adaptée pour la détermination des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes formés pendant l'exposition à l'atmosphère [36]. Les spectres Raman ont été observés dans la bande comprise entre 4000 et 20 cm⁻¹ pour visualiser toutes les raies possibles. Les bandes Raman, présentent les caractéristiques des différents hydroxydes formés lors de la vibration longitudinale de l'hydroxyle. Dans cette étude, on suppose que les bandes obtenues sont similaires à celles obtenues sur les matériaux massifs. La figure 3.11 regroupe les spectres Raman obtenus pour l'acier et acier – Al avant et après exposition.

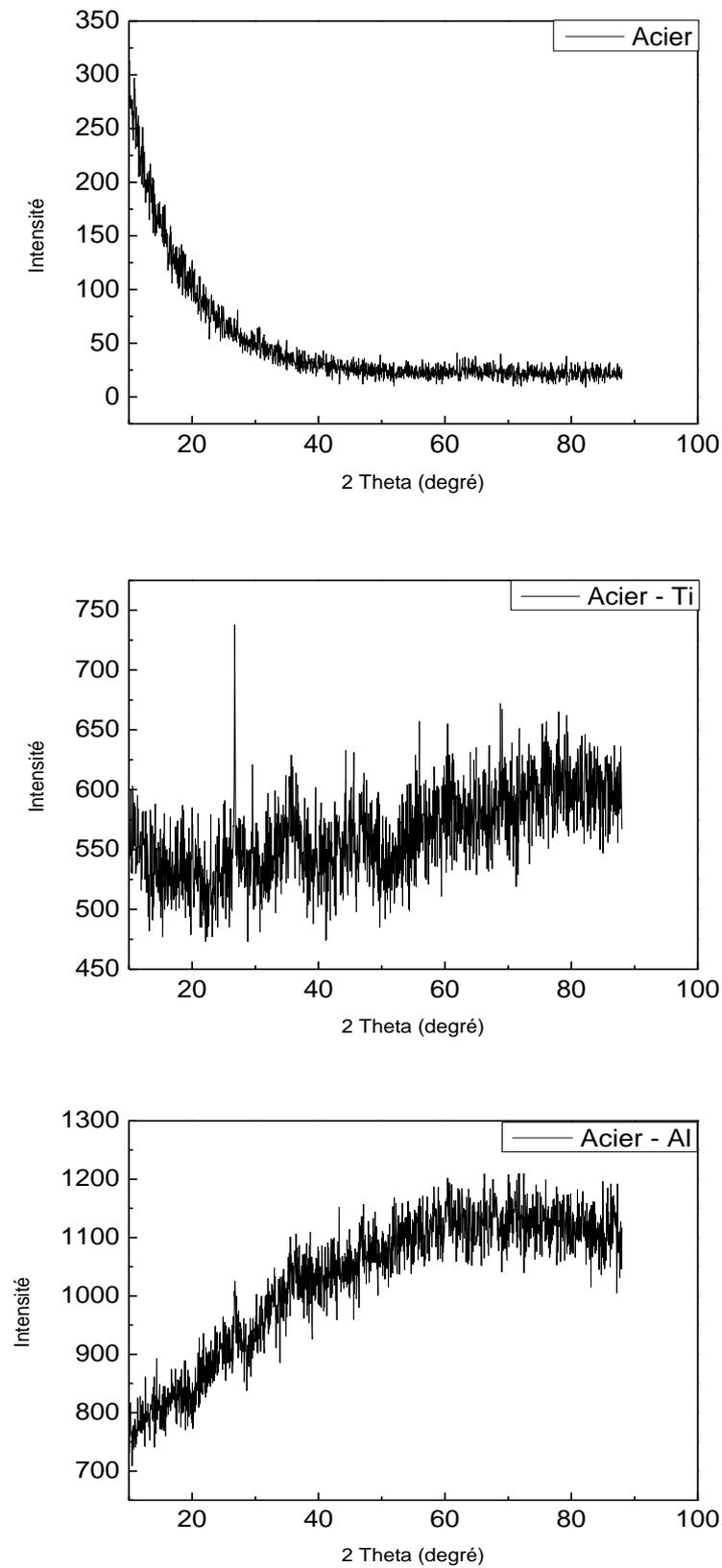


Figure 3.11. Diffraction à rayon X des échantillons étudiés après exposition à atmosphère urbaine durant une année.

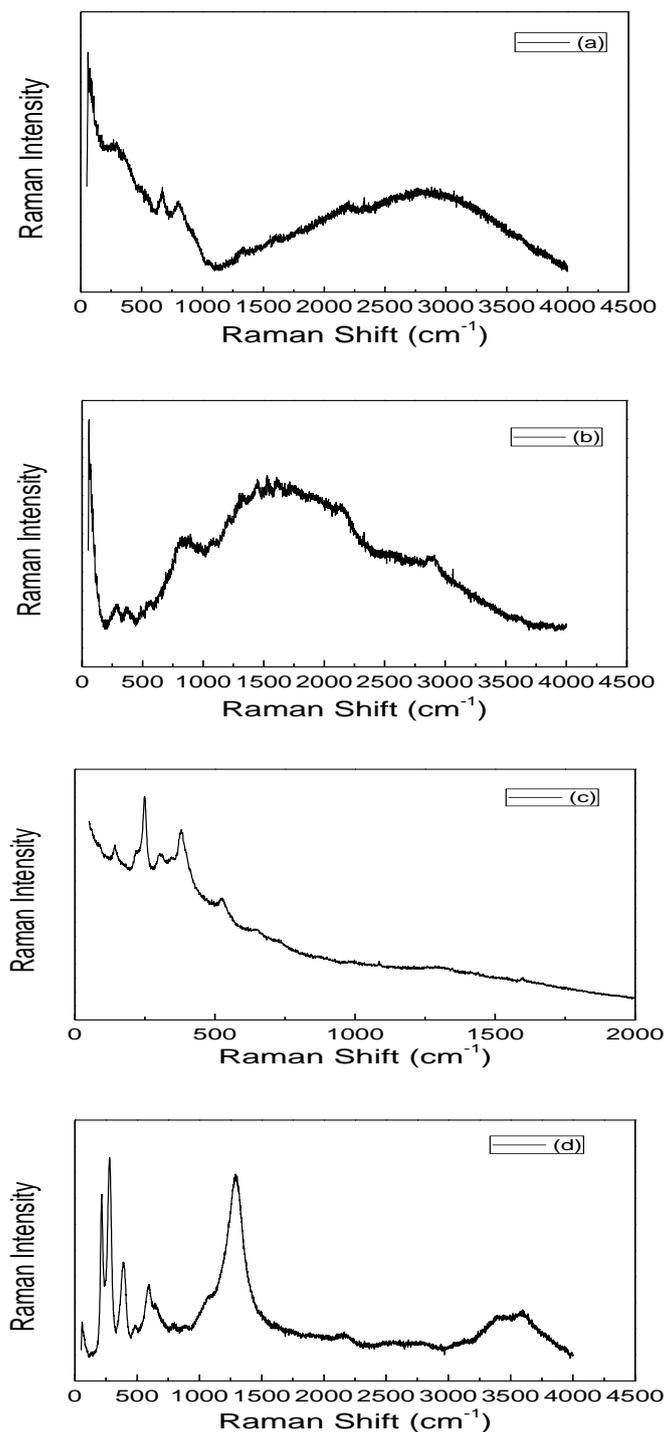


Figure 3.12. Spectroscopie Raman des échantillons acier et acier - Al avant et après exposition à atmosphère urbaine durant une année. (a) Acier avant exposition avec des pics de Fe à 400-600 cm^{-1} . (b) acier - Al avant exposition avec apparition du nouveau pic à 1310 cm^{-1} correspondant au Fe. (c) acier après exposition, apparition de Fe - O à 250 - 380 cm^{-1} . (d) acier - Al après exposition, formation de diaspore à 3500 cm^{-1} et OH et Al - O à 600 et 400 cm^{-1} respectivement.

Les figures 3.12 (a) et (b) montrent respectivement les spectres Raman du substrat acier et du revêtement d'acier en Aluminium avant exposition. On voit une nette variation dans l'intensité des spectres pour l'Aluminium. Ceci est dû principalement à la présence de l'Al. De plus on constate aussi la disparition des bandes à 800 et 600 cm^{-1} attribuées au fer. Les nouvelles bandes larges observées dans la figure 3.12 (b) à 1310 cm^{-1} pourraient être attribuées à l'aluminium. Les deux autres bandes à 300 -200 cm^{-1} , sont attribuées à la liaison Métal-O.

La figure 3.12 (c) montre les spectres Raman du substrat après exposition. De nouvelles bandes apparaissent à 380 et 250 cm^{-1} , qui sont dues à la prédominance du Fe-O formé par l'oxydation du fer. Dans la même gamme de nombres d'ondes, deux pics symétriques apparaissent pour les échantillons d'acier – Al (figure (d)), attribués en plus à Al-O-Al. Un changement de position et une augmentation de l'intensité sont observés dans les bandes de 600 et 400 cm^{-1} , respectivement affectées aux étirements OH et Al-O [37]. Ceci est probablement dû à la présence d'oxyde d'aluminium qui a été mélangé à la rouille de l'acier. Les bandes principales à 524, 380 et 250 cm^{-1} présentant de la rouille d'acier sont relativement plus proches des bandes de lépidocrocite en présence de certaines impuretés [7]. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les études réalisées antérieurement.

Hanesh [38] a synthétisé les différents hydroxydes de fer et a analysé, du fait de la difficulté de le faire sur les minerais naturels. Le spectre Raman de la lepidocrocite synthétique expose des bandes majoritaires apparaissant à 250, 379, 528 et 1298 cm^{-1} et cela est en parfait agrément avec les bandes trouvées dans le présent travail.

Oh *et al.* [36] ont identifié les différents hydroxydes en poudre de fer par plusieurs techniques dont la spectroscopie Raman. Les bandes caractérisant la lepidocrocite trouvées sont 219, 252, 311, 349, 379, 528, 648 cm^{-1} . Les bandes soulignées sont quasiment identiques à celle trouvées dans ce présent travail. De plus, au lieu d'une large bande, un pic aigu apparaît à 1300 cm^{-1} , attribué au groupe Al(OH)Al sans liaison hydrogène, communément attribué à la vibration de déformation hydroxylée de Al [33]. Le même pic symétrique observé à 280 et 214 cm^{-1} attribué à la liaison Al - O et Fe -O, apparaît relativement au même nombre d'onde et cela est due à la structure cristalline de la goethite et diaspore qui sont pratiquement identiques [37].

Par contre les pics représentant les liaisons Fe-O dans la figure 3.14 (d) représentant l'échantillon d'acier recouvert d'Al, marque une variation de position. On observe d'ailleurs les nombres d'ondes 593, 389, 277 cm^{-1} , elles correspondent selon les travaux rapportés à la goethite [36, 38]. Ces résultats trouvés par cette technique confirment ce qui a été rapporté dans l'analyse de MEB.

Afin d'identifier les hydroxydes d'aluminium, la bande Raman comprise entre 4000 et 3000 cm^{-1} est décomposée à l'aide d'un logiciel d'ajustement de pic selon la fonction Gauss Loraine, en utilisant l'algorithme non linéaire de simulation Levenberg-Marquardt avec un nombre d'itération de 5000. La figure 3.13 illustre une série de bandes obtenues à 3132, 3442, 3531 et 3581 cm^{-1} . Elles sont assez semblables à celles obtenues par Ruan *et al.* [37]. Selon cet auteur, les bandes qui apparaissent après avoir réalisé la décomposition du pic apparaissent à 3445, 3363, 3226, 3119 et 2936 cm^{-1} correspondent à des diaspores qui sont obtenues synthétiquement à partir d'aluminium. Le même résultat a été obtenu par Frost *et al.* [39] qui ont examiné la diaspore provenant de plusieurs sites. Ils ont trouvé les bandes de 3095, 3284,

2938 cm^{-1} . Le décalage enregistré sur les nombres d'ondes peut être interprété par le chevauchement des bandes représentant l'hydroxyde de fer.

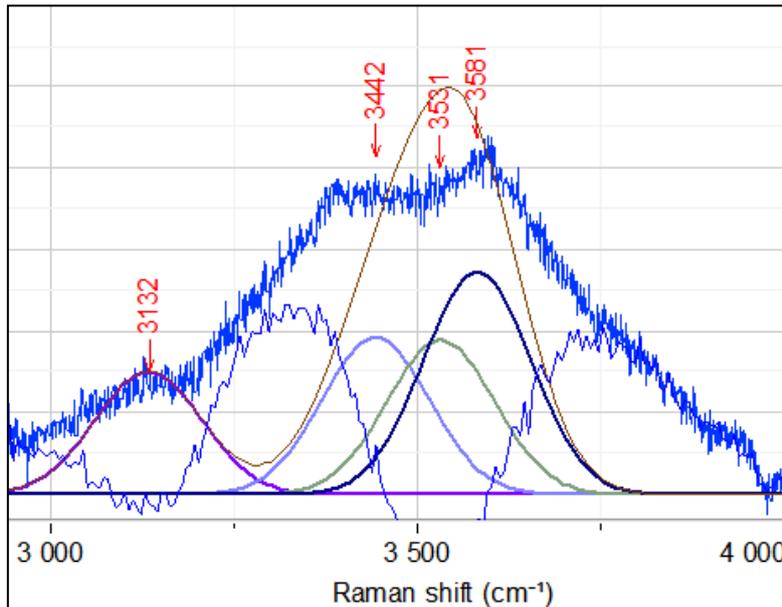


Figure 3.13. Spectre Raman décomposé de l'échantillon acier – Al correspondant à la diaspore

Les échantillons d'acier –Ti ont été également analysés par la spectroscopie Raman. Il est important de signaler que cette technique n'a pas fait objet d'étude pour le titane à l'état pur. Les recherches antérieures se sont focalisées sur l'étude de son oxyde (rutile ou bien anatase). Pour pouvoir interpréter le spectre Raman de l'échantillon acier – Ti, et pouvoir attribuer les pics trouvés, on a analysé par Raman le Ti pur celui utilisé pour le recouvrement de l'acier et le spectre trouvé est donné par la figure 3.14 (a).

La figure 3.14 (b) montre le spectre des échantillons acier et acier –Ti avant exposition. Ils sont quasiment similaires. On voit un pic à 2165 cm^{-1} attribué au Ti, qu'on retrouve avec la même allure dans le spectre Ti pur. Après exposition, le spectre présente un changement notable (figure 3.14 (c)). Au lieu de la bande large, une bande forte apparaît à 1700 cm^{-1} assignée à Ti-O-Fe, et un pic aigu à 1080 cm^{-1} , celui-ci est observé sur des spectres de titane pur [7]. Un autre pic apparaît à 146 cm^{-1} attribué au titane. Le même nombre d'onde a été trouvé par Yakovlev *et al.* et Nemanich *et al.* [40, 41]. Les pics à 267 cm^{-1} et 250 cm^{-1} , sont attribués à l'acier.

Il y a lieu de préciser que les spectres Raman de Ti rapportés dans la littérature correspondent aux oxydes de Ti comme anatase ou rutile [40, 45]. Les bandes observées dans ce travail ne sont pas similaires à celles mentionnées ci-dessus. Ce résultat nous permet de conclure que le Ti déposé sur l'acier n'a pas été entièrement transformé en oxyde même à des temps d'exposition plus élevés et est devenu une couche protectrice. Ceci est en parfait accord avec les résultats trouvés dans la section précédente où on a conclu que le titane n'a pas joué le rôle de protecteur d'acier contre la corrosion atmosphérique.

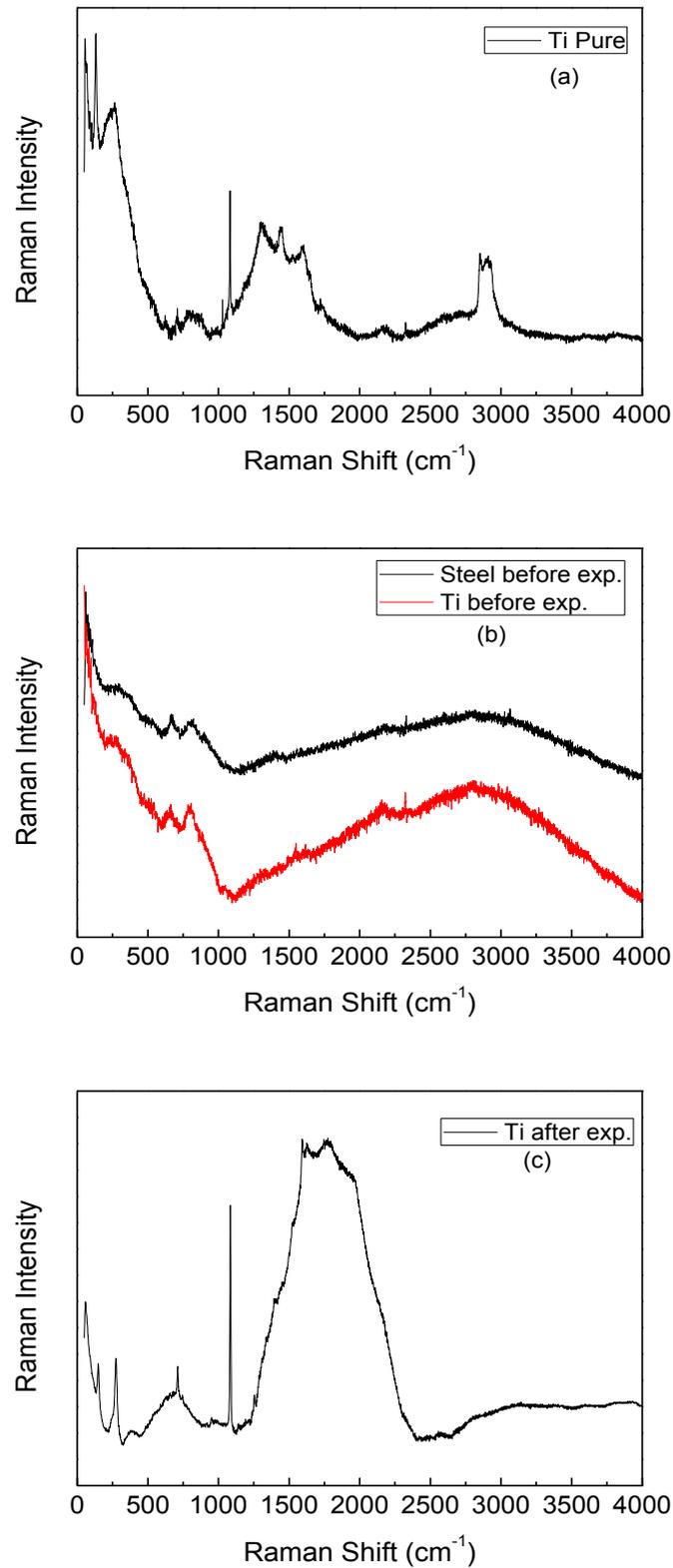


Figure 3.14. Spectroscopie Raman d'échantillons de Ti après une exposition d'un an à l'atmosphère urbaine. (a) Ti à l'état pur, (b) échantillons acier et acier – Ti avant exposition, (c) Après exposition.

Le tableau suivant regroupe les différents nombres d'onde apparus pour les échantillons étudiés.

Tableau 3.3. Principaux nombre d'ondes apparus dans les spectres des différents échantillons

Echantillon s	Nombre d'ondes (cm^{-1})							
	Avant exposition				Après exposition			
Acier	600	800	250		380	524		
	Fe-R*	Fe-R*	Fe-O		Fe-O	OH		
Acier – Al	200	300	14500	277	214	593	1300	
	Al-O	Al-O		Al-O-Fe	Al-O-Fe			
	Fe-O	Fe-O	Al-R	Fe-O- Al	Fe-O- Al	OH	Al(OH)Al	
Acier – Ti	600	800	2100		149	272	1080	1700
	Fe	Fe	Ti-R* (pur)		Ti-O	Ti – O Fe – O	Ti-R* (pur)	Ti-O- Fe

R* peut être n'importe quel éléments présent dans le constituant chimique.

3.2.4. Caractérisation élémentaire

3.2.4.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) a été utilisée pour la détermination quantitative des éléments présents dans la couche corrodée. C'est une technique non destructive, où la surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau ionique à forte énergie par des particules alpha. L'analyse des particules énergétiques rétrodiffusées élastiquement par ces atomes, permet d'identifier les atomes et connaître leur position en profondeur ainsi que leur concentration et de déterminer l'épaisseur de la couche. Ces informations sont déduites avec l'aide de son programme de simulation. Dans cette analyse on s'est intéressé aux calculs de l'épaisseur de la couche ainsi qu'aux concentrations des éléments présents en utilisant les formules suivantes :

$$Epaisseur_{film}(cm) = \frac{Masse_{film\ déposé}(g/cm^2)}{densité_{film}(g/cm^3)}$$

Dans notre cas le film déposé est l'aluminium ou le titane.

$$Masse_{film\ déposé}(g/cm^2) = \frac{n_{film} \times M_{film}}{N}$$

Avec : n : nombre d'atomes du film déposé par unité de surface (atomes/cm²)

M : masse molaire du film déposé (g/mol)

N : nombre d'Avogadro (atome/mol)

En considérant les densités de l'aluminium et le titane qui sont 2.7 g/cm³ et 4.506 g/cm³ respectivement, masses molaires sont 27 g/mol pour l'aluminium et 47.867 g/mol pour le titane. Les résultats trouvés pour les épaisseurs et les concentrations des éléments sont regroupés dans le tableau 3.4.

Table 3.4. Epaisseur et composition des éléments présents dans la couche corrodée des échantillons obtenus à partir des spectres RBS.

Echantillon	Epaisseur (nm)	Composition (% atomique)			
		Fe	O	Al	Ti
Acier	-	0.20	0.65	-	-
Acier – Al	257	0.10	0.05	0.85	-
Acier - Ti	27	0.29	0.11	-	0.60

Chaque spectre RBS est constitué essentiellement d'un signal Fe qui apparaît du côté des hautes énergies sous forme de plateau puisqu'il correspond au substrat et d'un signal O du côté des faibles énergies, et qui est dû à la formation des oxydes, il apparaît aux alentours de 700 keV. Les spectres expérimentaux obtenus lors de l'analyse sont regroupés dans la figure 3.15. Les spectres relatifs aux différents échantillons, montrent les signaux des différents constituants après simulation. On constate que le signal du fer apparaît à une énergie qui avoisine 1470 keV pour les échantillons acier et acier – Ti, tandis que pour l'échantillon acier- Al, il s'est décalé à 1370 keV. Cela peut être expliqué que la couche d'aluminium déposée a altéré la surface d'acier, tandis que la couche du titane avec son épaisseur n'a eu aucune influence sur la surface d'acier.

Par contre le signal correspondant aux couches déposées (Al et Ti) montre clairement un palier correspondant à l'aluminium à 1127 keV, or pour le titane qui apparaît sous forme de pic à 1447 keV, et ceci est traduit par la différence des épaisseurs trouvées par simulation qui est calculée dans le tableau 4.3. L'interprétation de ce résultat peut être expliquée par le fait que la couche d'aluminium initialement déposée s'est maintenue lors l'exposition à l'atmosphère urbaine (d'où apparition du palier), et donc cette couche a pu jouer son rôle de protecteur et a résisté contre la corrosion atmosphérique. Cependant, la couche de titane s'est réduite à quelques nanomètres (selon le tableau de simulation), et donc cette couche ne s'est pas maintenue lors de l'exposition à l'atmosphère externe. Cela peut expliquer le taux de corrosion élevé de cet échantillon. Ceci est dû probablement à l'adhérence de ce matériau sur la couche d'acier qui n'est pas fortement liée.

On aperçoit donc que ces résultats trouvés par RBS confirment ce qui a été observé dans les sections précédentes.

Il convient de rappeler que la concentration des éléments présents dans l'acier est majorée par le logiciel de calcul avec la concentration du fer et carbone dans le but de pouvoir distinguer la

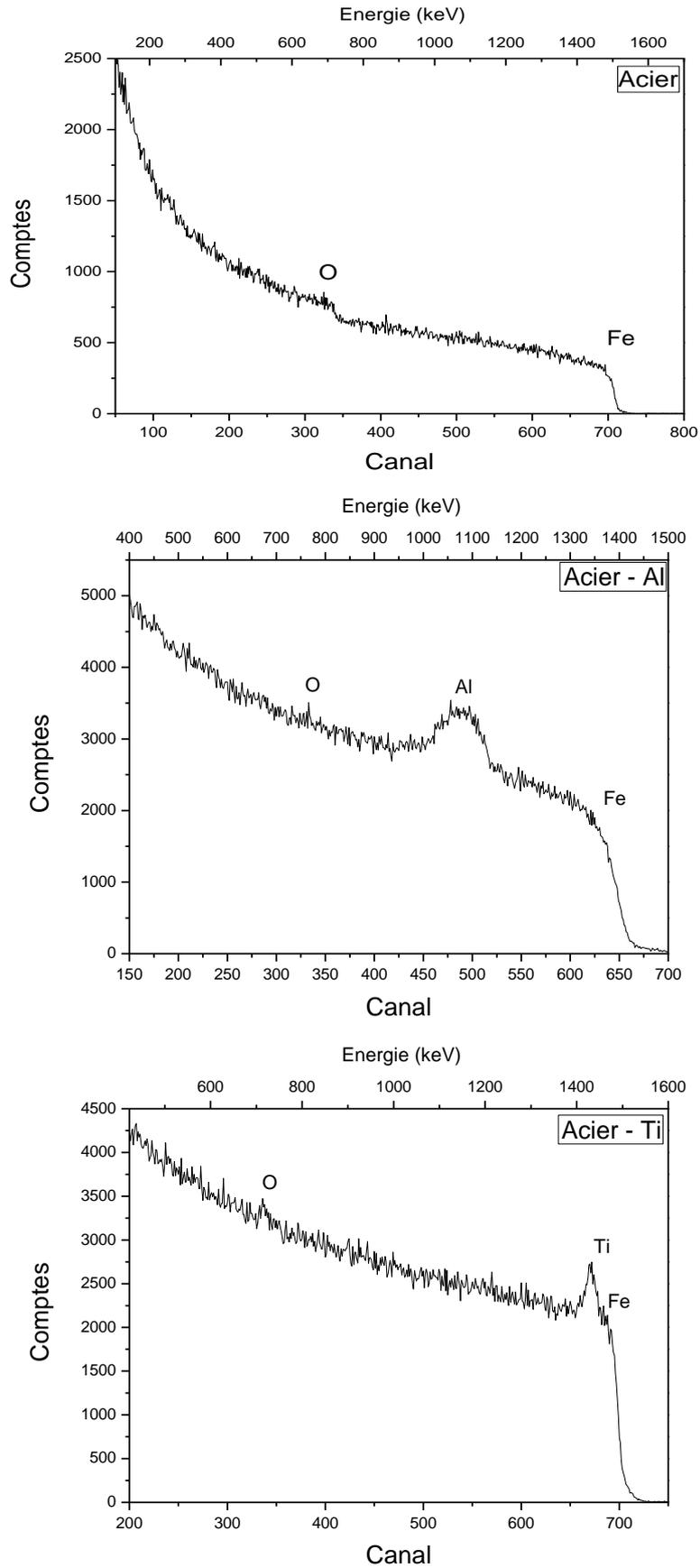


Figure 3.15. Spectre RBS des échantillons Acier, Acier – Al, acier – Ti après une année d'exposition à une atmosphère urbaine.

concentration des constituants essentiels de la couche corrodée à savoir Fe, Al, Ti et O, qui se trouvent à la surface des échantillons sous forme de plusieurs degré d'oxydation.

3.2.4.2. Spectroscopie photoélectron à rayon X

Cette méthode analytique est utile pour l'étude des mécanismes de croissance d'oxyde, puisqu'elle permet la distinction entre les états "métallique" et "oxydé" des éléments.

La couche corrodée des trois types d'échantillons a été analysée par la spectroscopie à photoélectron à rayon X dans le but d'obtenir l'état d'oxydation des métaux présents sur la surface. Les mesures ont été faites sans la procédure de nettoyage et cela afin de ne pas altérer la surface ce qui pourrait compromettre les résultats obtenus. La pression du vide à la mesure a atteint 10^{-8} mbar, et le porte substrat est incliné à un angle de 30° par rapport à la normale. Le nombre de balayage est de l'ordre de l'unité, avec une durée d'une seconde par balayage.

Dans un premier temps, on procède à l'enregistrement d'un spectre général (Figure 3.16), balayant l'ensemble des énergies de liaison dans le domaine de 120 à 1500 eV. Ce spectre est la « carte d'identité », à basse résolution en énergie, de l'échantillon étudié.

Le spectre général de balayage des trois échantillons montre principalement la présence des pics de niveau de cœur correspondant à Fe3p, Fe2p, O1s, et C1s voir figure 3.16.

L'interprétation de ces graphes mène à la décomposition de ces spectres pour chaque élément chimique par échantillon dans le but d'obtenir le type de liaison mis en jeu. Les pics sont décomposés en gaussienne après soustraction du bruit de fond de type Shirley ; afin de résoudre les états chimiques de chaque élément.

Dans ce travail, les énergies de liaison (eV) sont calibrées par rapport à l'énergie de liaison des électrons C1s, qui a été fixée à 285,0 eV. L'erreur sur les énergies de liaison obtenues probablement par effet de charge a été corrigée et est estimée à 6% et 16% pour les échantillons acier et acier revêtu par couche mince métallique (Al et Ti) respectivement. Rappelons que l'analyse a été effectuée sur les échantillons sans avoir subi un nettoyage préalable

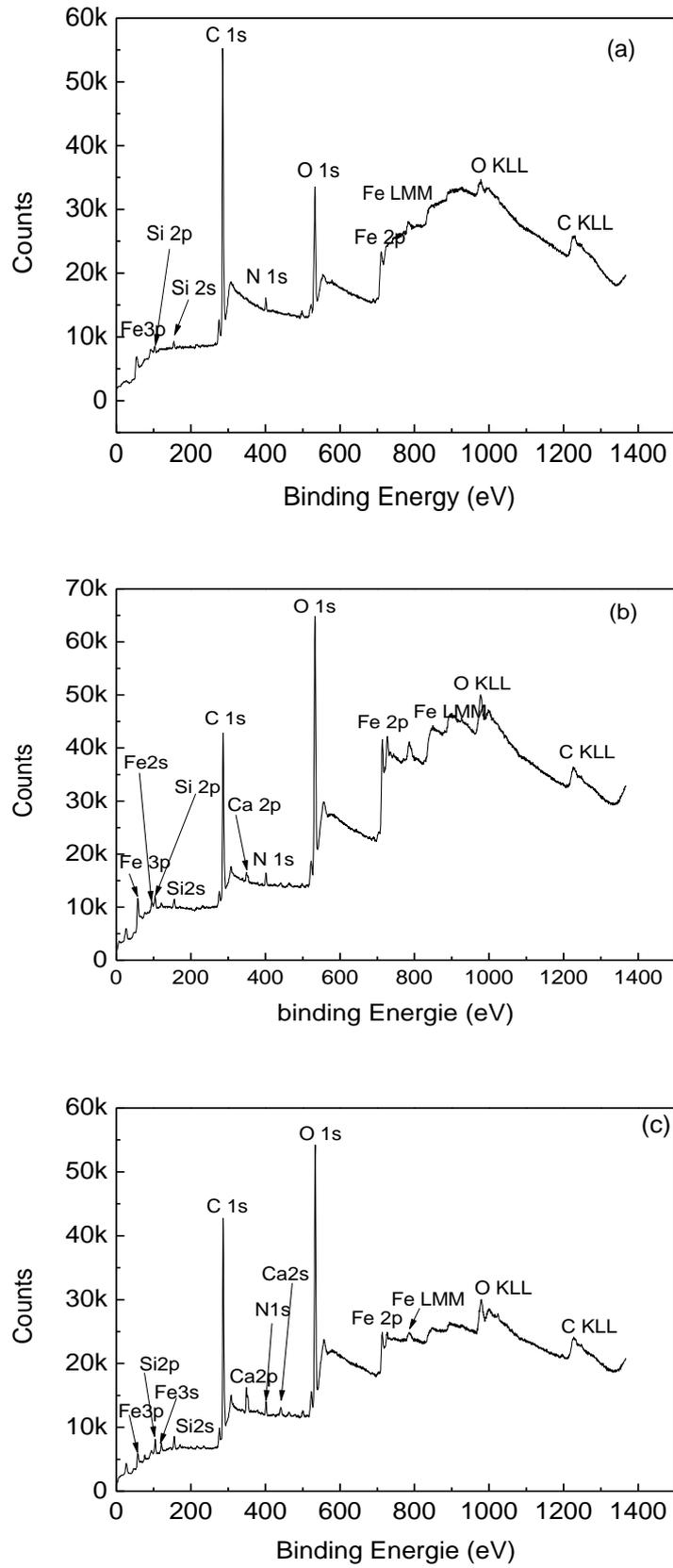


Figure 3.16. Spectre XPS des échantillons après exposition à une atmosphère urbaine.
 (a) acier, (b) acier -Al, (c) acier - Ti

Le tableau 3.5 rassemble les données obtenues pour les principaux pics des différents éléments après calibration en énergie.

Tableau 3.5. Données des spectres XPS de niveaux de cœur pour les trois échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine.

Echantillons	O 2s		Fe 3p		C 1s		O 1s		Fe 2p	
	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur
Acier			54.6	6.2	285.0	3.1	532.6	3.9	710	7.7
Acier – Al	26.1	5.9	57.6	4.1	285.0	3.3	532	3.8	712	5.5
Acier – Ti	26.6	4.7	57.6	3.9	285.0	3.5	531.5	3.5	712	5.4

• **Le spectre de la région à faible énergie de liaison F 3p et O 2s**

La figure 3.17 montre les spectres pour les liaisons à faible énergies de 0 à 100 eV. Dans cette région des pics de O 2s et Fe 3p apparaissent. Pour l'échantillon d'acier on remarque que le pic O 2s est de hauteur trop faible par rapport à l'acier revêtu par l'aluminium et le titane. Par ailleurs, il se positionne aux alentours de 26 eV pour les échantillons acier avec revêtement métalliques (Al et Ti). L'apparition de ce pic est probablement due à la formation d'oxyde natif lors de l'exposition à l'air ambiant. D'ailleurs ces deux métaux (Al et Ti), sont connus pour leur affinité à l'oxygène de l'air pour former l'oxyde natif. Ceci peut expliquer l'implication de l'oxygène pour créer des liaisons moléculaires suite à la réaction chimique de formation d'oxyde natif [46]. La largeur à mi-hauteur des pics sont 4.7 et 5.9 eV pour l'acier-Ti et acier – Al respectivement.

Pour le pic relatif à la présence de Fe 3p, on constate un déplacement de l'énergie de liaison de 3 eV, pour les échantillons acier- Al et acier – Ti par rapport à l'acier, on note d'ailleurs 57.6, 57.6 et 54.6 eV respectivement, ceci est probablement dû à la présence du métal (Al, Ti), qui peut entraîner certaines liaisons avec le fer.

Les spectres à haute résolution ont montré les pics des niveaux de cœur suivants : C 1s, O 1s et Fe 2p. Durant cette analyse les méthodes de nettoyage n'ont pas été adoptées, car les molécules d'eau ou atome d'oxygène peuvent être adsorbés sur la surface des échantillons, ce qui ne permet pas de conserver la couche superficielle des échantillons

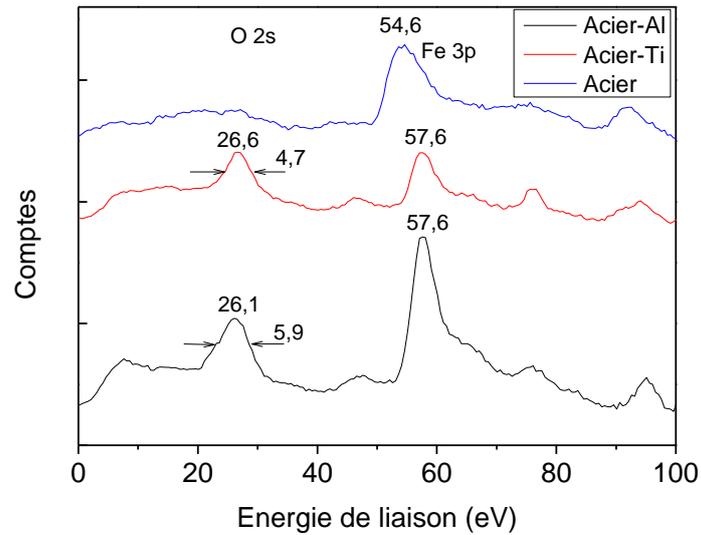


Figure 3.17. Spectre région à faible énergie de liaison pour les trois types d'échantillons étudiés.

- **Le spectre des niveaux de cœur de carbone C 1s**

La déconvolution de ce pic de carbone pour l'échantillon acier engendre l'apparition des spectres à 285 eV lié au groupe alcalin –C-OR. Pour l'échantillon acier-Al, la déconvolution du pic du carbone donne lieu à des pics qui apparaissent à 285 et 287.5 eV correspondant respectivement au groupe alcalin C-OR et au groupe –C=O. Par contre l'échantillon acier-Ti, il apparait des pics attribués au groupe alkyl, groupe –C=O et au carbonate CO_3^{2-} apparaissant respectivement à 285, 287 et 289.5 eV. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les travaux de Teterain *et al.* [46] qui a étudié l'interaction du Neptunil avec la goethite, la maghemite et l'hématite. Il a trouvé le groupe C=O situé à une énergie de 287 eV et le carbone du carbonate (CO_3^{2-}) est positionné à une énergie de 289 eV. Ces résultats se concordent aussi avec les standard des éléments chimique et oxydes explorés par XPS [47]. La figure 3.18 montre la déconvolution du pic du carbone 1s pour tous les échantillons.

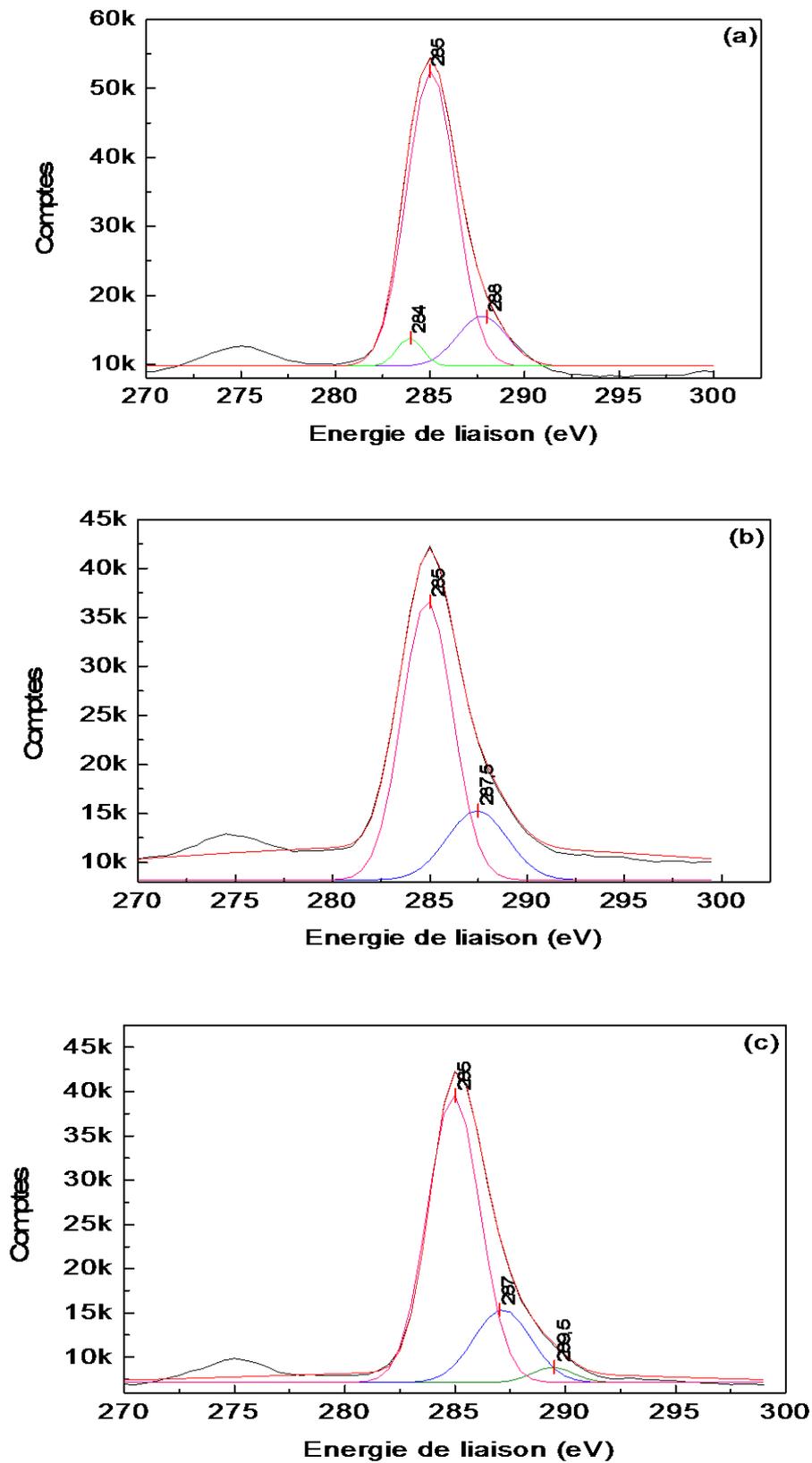


Figure 3.18. Calibration du pic de carbone C 1s des échantillons. (a) acier, (b) acier-Al, (c) acier-Ti.

L'ensemble des énergies de liaisons qui ont contribué aux spectres de niveau de cœur du carbone 1s est résumé dans le tableau 4.6 pour les échantillons acier, acier – Al et acier – Ti.

Tableau 3.6. Énergies de liaison après calibration du spectre de cœur du C 1s pour les trois échantillons

	Energie de liaison (eV)		
	C – H	C = O	CO ₃ ²⁻
Acier	285		
Acier – Al	285	287	
Acier – Ti	285	287	289

- Le spectre de cœur d'oxygène O 1s

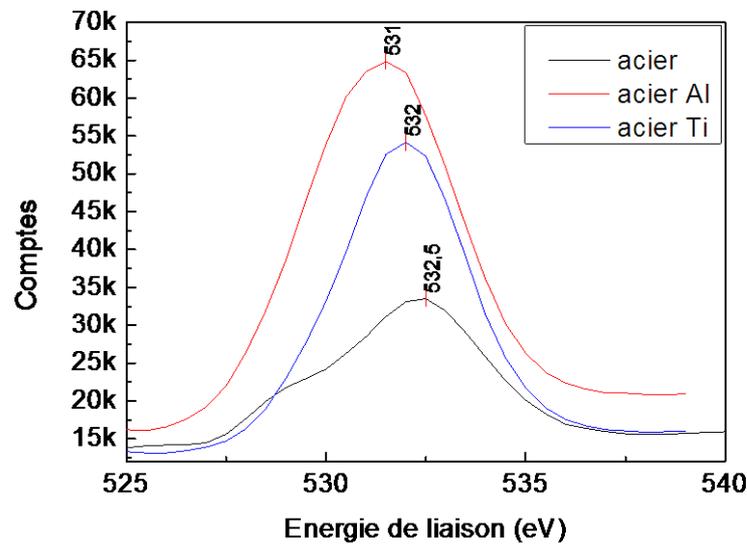


Figure 3.19. Spectre de l' O 1s des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine.

Le spectre du niveau de cœur d'oxygène O 1s est présenté dans la figure 3.19 pour les trois échantillons. On remarque, le déplacement des pics de 0.5 et 1.5 eV pour les échantillons acier-Ti et acier- Al respectivement en dessous de l'énergie de liaison de cœur d'oxygène de l'acier, et cela est dû au transfert partiel des électrons de fer à l'ion d'oxygène [48]. La décomposition des spectres a confirmé la présence de trois éléments oxygénés, pour le premier échantillon qui est l'acier, la position des spectres relatif à l'oxygène d'hydroxyde (OH), oxygène d'oxyde (O²⁻) et à l'oxygène de l'eau sont positionnés à des énergie de liaison de 531, 532 et 533.5 eV (voir figure 3.20 (a)). Pour l'échantillon acier - Ti, la position des pics est semblable à savoir 531, 532.5 et 534.5 eV assignés à l'hydroxyde (OH), oxygène d'oxyde (O²⁻) et à l'eau (voir figure 3.20 (c)). Les groupes oxygénés trouvés pour le dernier échantillon (acier – Al) dont les positions sont à 531.5 et 533.5 eV, et attribués respectivement pour le groupe d'hydroxyde OH et à l'oxygène d'eau. La figure 3.20 (b) montre la décomposition du pic d'oxygène d'échantillon acier - Al. Ce dernier résultat concernant la position d'hydroxyde OH à 531.5 eV est caractérisant de l'hydroxyde la goethite.

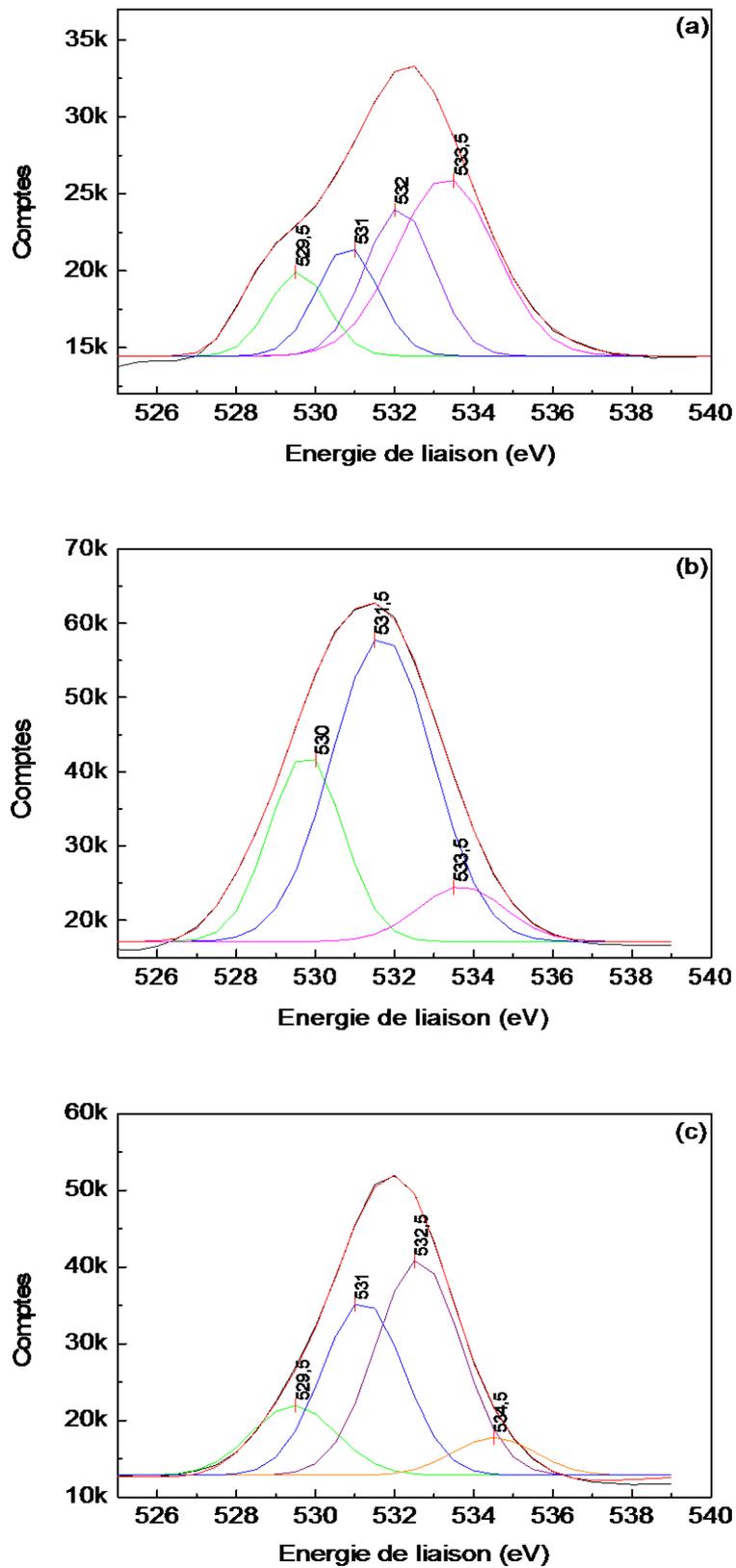


Figure 3.20. Evolution du pic O 1s des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier-Al, (c) acier Ti.

La position de cette énergie de liaison est en parfaite concordance avec les travaux réalisés antérieurement [46, 47, 49]. Cette technique confirme, ce qui a été trouvé avec les techniques précédentes, que l'hydroxyde formé pour l'échantillon acier – Al est bien la goethite. Le tableau 4.7 regroupe les énergies de liaison apparues après la déconvolution du pic d'oxygène O 1s.

Tableau 3.7. Énergies de liaison après déconvolution du spectre de cœur O 1s pour les trois échantillons

	Energie de liaison (eV)		
	OH	O ₂ ²⁻	O (H ₂ O)
Acier	531	532	533.5
Acier – Al	531.5		533.5
Acier – Ti	531	532.5	534.5

Par contre, l'hydroxyde d'aluminium déterminé par les techniques précédentes n'est pas apparu dans le spectre d'oxygène, cela peut être expliqué par le chevauchement des hydroxydes du fer et de l'hydroxyde d'aluminium, bien qu'ils aient une structure cristalline identique. La position de l'énergie de liaison d'hydroxyde d'aluminium est quasiment identique à celle de la goethite aux alentours de 531.9 eV [50], cela peut être expliqué par un chevauchement de liaison. Le calcul d'aire des spectres relatif à la liaison OH dans la couche corrodée permet de confirmer les résultats trouvés dans les sections précédentes concernant la prédominance de lepidocrocite par rapport à la goethite formés dans la couche corrodées des échantillons étudiés. La surface de lepidocrocite présente des concentrations de groupes OH inférieures à celles de la goethite en raison de la plus faible densité de ces groupes (OH) dans le plan (010) [51]. Le tableau 3.8 illustre les valeurs d'aires déterminées à partir des spectres de la figure 3.22. L'aire du spectre hydroxyde de l'échantillon acier-Al est visiblement supérieure par rapport à ceux des autres échantillons. Ceci confirme encore que l'hydroxyde formé pour cet échantillon est bien la goethite.

Tableau 3.8. Aires des pics du groupe hydroxyde des échantillons étudiés.

Echantillons	Acier	Acier Al	Acier Ti
Aires (eV Counts)	13847.18	131021.12	58742.95

• **Le spectre des niveaux de cœur Fe 2p**

Les spectres du fer pour les trois échantillons est présenté dans la figure 3.21. Les spectres Fe 2p des échantillons acier-Al et acier -Ti observent la présence d'une bande principale située à 712 eV, accompagné par une autre à 725.5 eV, ces bandes mesurent ainsi un couple spin – orbite de 13.5 eV. En plus, un satellite se trouve à 719 et 717.5 eV respectivement, indiquant la présence du Fer oxydé (Fe³⁺).

Le pic de Fe_{2p3/2} est plus étroit et plus fort que celui de Fe_{2p1/2} et son aire est plus importante du fait de l'interaction (un couplage j-j) entre le moment magnétique *s* et le moment orbitale *l* des électrons qui est causée par des excitations de pair électron-trou caractérisant les états

métalliques. Cette interaction explique la séparation des raies (en anglais *spin-orbit splitting*) qu'on observe dans les spectres de photoélectrons. Le nombre de niveaux énergétiques correspondants à ces séparations pour chaque valeur de j est appelée la dégénérescence de l'état et vaut $2j + 1$. Par un calcul mathématique on trouve que $Fe_{2p_{3/2}}$ a une dégénérescence de quatre états alors que $Fe_{2p_{1/2}}$ n'en a que deux.

Par ailleurs, le spectre Fe 2p de l'acier a une forme relativement large positionné à 710 eV. Notons que le spectre n'enregistre aucun pic satellite.

Quelques recherches portées par des auteurs sur l'importance du pic satellite, ont démontrés que la position de ce dernier apporte une empreinte pour la détection de l'état d'oxydation du fer [52, 53]. L'absence ou la présence du pic satellite informe sur le degré d'oxydation du fer. Plus ce degré est élevé, plus le pic satellite est bien distingué. Contrairement, à un degré d'oxydation faible (+II ou moins), ce pic se chevauche avec les autres pics du spectre et devient insignifiant voir il peut même disparaître [54].

On remarque que l'énergie de liaison du fer est affectée par la présence de la couche mince métallique, et cela est traduit par le déplacement de l'énergie de 2 eV de plus. Ce déplacement chimique est peut-être dû au transfert partiel des électrons de Fer aux ions O. Le pic $Fe_{2p_{3/2}}$ est élargi impliquant des électrons de trou central et de valence.

Dans le but de déterminer les liaisons mises en jeu, les spectres Fe 2p ont été décomposés selon le formalisme de Tougaard, par la méthode gaussienne après soustraction de la ligne de base. La figure 3.24 rassemble les différents spectres obtenus pour les trois échantillons.

Le spectre de l'acier s'est décomposé en cinq pics, celui de 711.5 eV est attribué à l'hydroxyde de fer (FeOOH), à 709.5 eV est assigné à Fer divalent, Le pic correspondant au Fer métal est situé à 706 eV.

Pour l'échantillon acier-Al, la déconvolution a donné lieu pratiquement aux mêmes pics, 709.5 et 711 eV caractérisant semblablement le fer divalent et l'hydroxyde de fer. Quasiment le même résultat est obtenu pour le dernier échantillon étudié, dont la décomposition a montré la présence d'hydroxyde de Fer FeOOH à 709.5 et 711.6 eV. La figure 3.22 rassemble la décomposition du pic de fer pour les trois échantillons étudiés.

Les résultats rapportés antérieurement sur l'étude par XPS des hydroxydes de fer les plus courant tels que la goethite et la lepidocrocite [46, 49, 55-57], entre autre, Kosin *et al.* [51], ont montré que le groupe hydroxyde OH de la goethite se positionne à une énergie de liaison de 711.0 – 711.2 eV, par contre, pour la lepidocrocite il se trouve à une énergie de 711.6 eV. Les résultats trouvés dans ce travail adhèrent parfaitement avec les travaux réalisés préalablement ainsi avec la littérature.

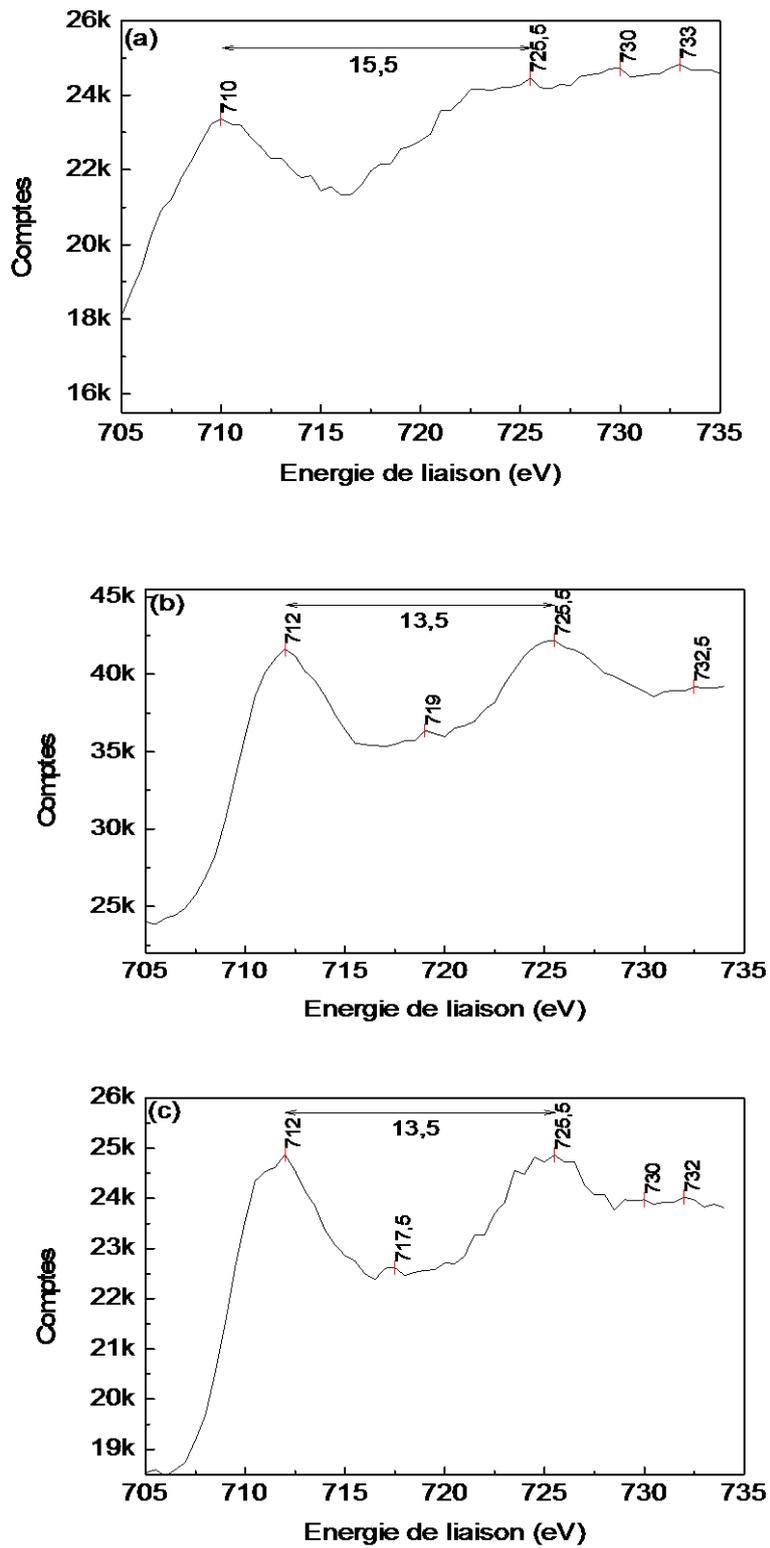


Figure 3.21. Spectre Fe (2p) des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier-Al, (c) acier Ti.

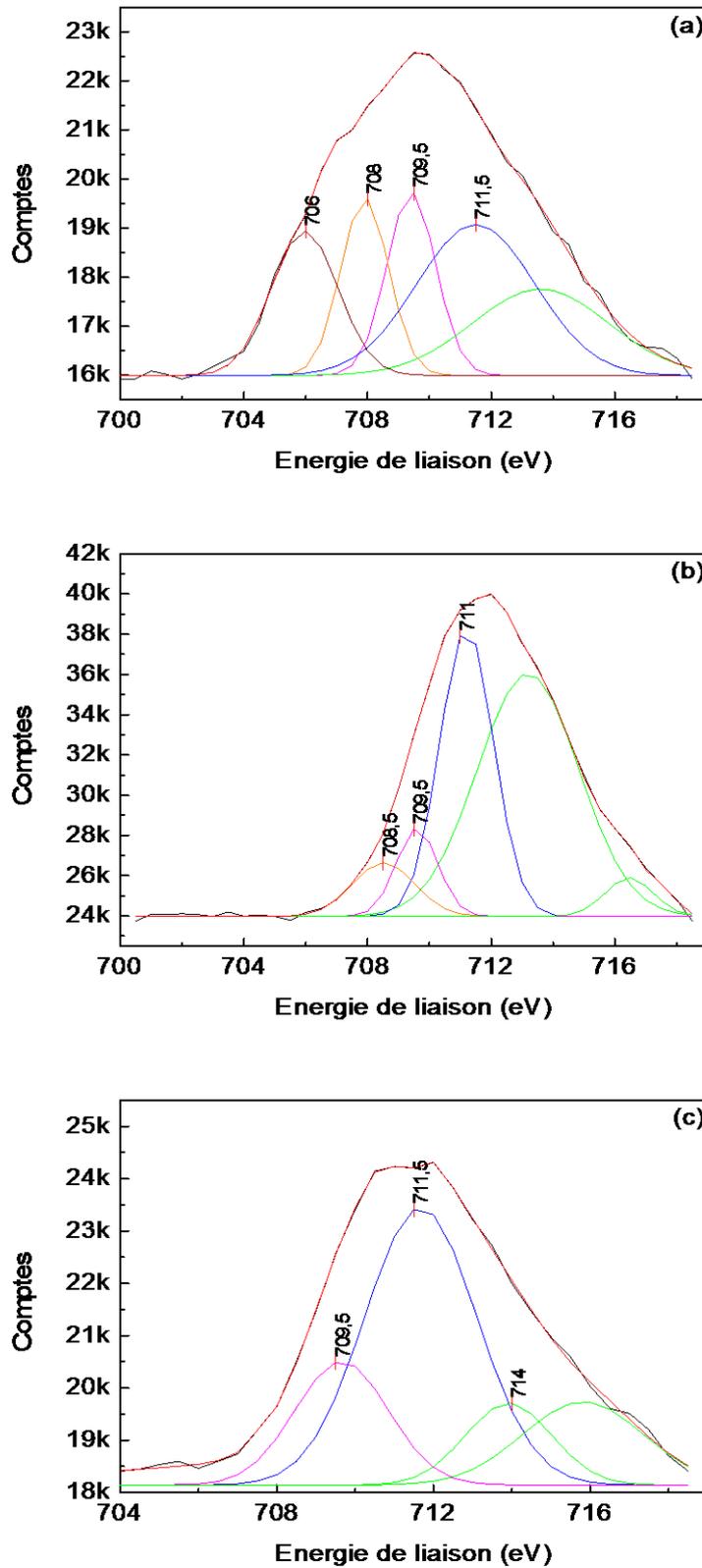


Figure 3.22. Déconvolution des spectre Fe(2p) des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère urbaine. (a) acier, (b) acier-Al, (c) acier Ti.

On constate la présence du fer oxydé divalent et trivalent (Fe^{2+} , Fe^{3+}) avec une prépondérance du Fe^{3+} pour les échantillons acier –Al et acier –Ti. Cela traduit la prédominance d’hydroxyde de fer la goethite et la lepidocrocite respectivement. La décomposition de l’échantillon d’acier indique la présence quasiment équitable du fer divalent, trivalent et métallique (Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe^0). Le calcul d’aire permet de quantifier cette prédominance et est donné dans le tableau 3.9 qui regroupe les différentes énergies de liaison trouvées pour les trois échantillons.

Tables 4.9. Énergies de liaisons du fer pour les trois échantillons étudiés

Composés	Acier (eV)		Acier – Al (eV)		Acier – Ti (eV)	
Fe 2p	710		712		712	
Fe metal	706					
Fe^{2+}	709.5	(7429.27)*	709.5	(7387.68)*	709.5	(7064.33)*
Fe^{3+} (FeOOH)	711.5	(17730.68)*	711.0	(31113.51)*	711.5	(19057.89)*

*Les valeurs de d’aire des ions de fer oxydé sont données entre parenthèses.

- **Spectre relatifs aux métaux en couche mince**

Les spectres correspondant aux métaux déposés en couche mince (Al et Ti) ne sont pas vraiment révélateurs du fait de la faible concentration des métaux qui sont présents en couche mince, de plus la profondeur de la mesure est de quelques Angstrom, ce qui peut présenter des difficultés pour l’interprétation des résultats relatif aux spectres Al et Ti (voir figure 3.23). Pour l’Aluminium, le spectre Al 2s après calibration est positionné à une énergie de liaison de 119.5 eV, et le spectre Al 2p présente une bande large à 74 eV suivi par une autre plus étroite séparée par 8 eV. Ces valeurs enregistrées dérivent de 0.9 eV environs des valeurs rapportées dans la littérature [50]. Entre autre, Rotole [58], après avoir examiné la poudre de diaspore par XPS a trouvé les énergies de liaison de 118.6 et 74.2 eV respectivement. Cela peut être dû que l’hydroxyde examiné était à l’état pur sans la présence d’autre éléments qui peuvent altérer les liaisons mis en jeux.

Pour le titane, on a le spectre 2p avec une ligne de 461.5 eV qui est proche pour le Ti (IV) avec une énergie de 458.59 eV [59], (voir figure 3.23). Par contre, on ne trouve pas le pic caractérisant le métal Ti qui devrait se situé à une énergie de liaison au environ de 453 eV. Ceci laisse suggérer que le métal n’a pas été détecté à la profondeur d’analyse qui est dû que l’adhérence du titane sur la surface d’acier n’était pas adéquate. De plus la concentration du titane n’était pas suffisante pour qu’elle soit détectée par cette technique.

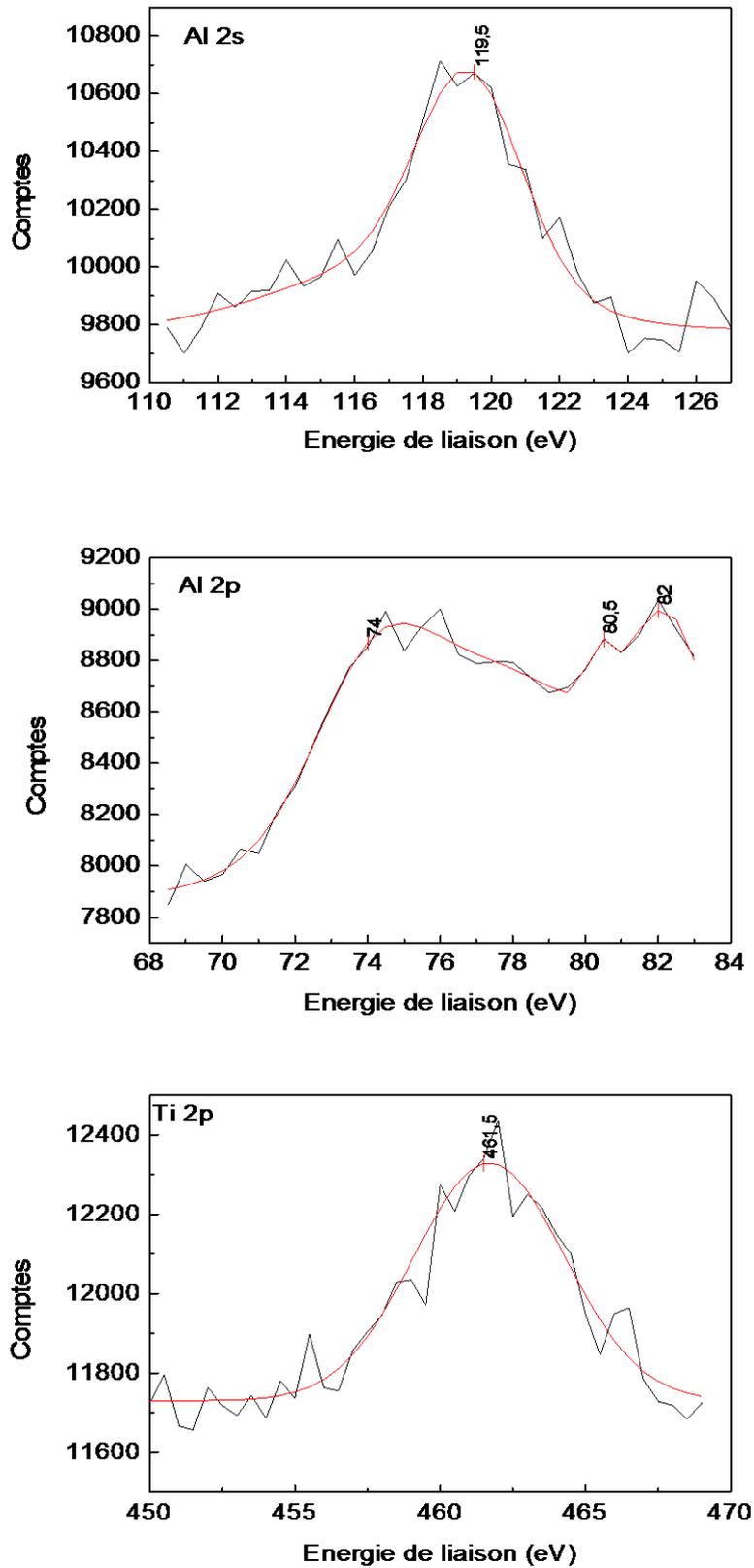


Figure 3.23. Spectre XPS des niveaux 2s et 2p des métaux en couche mince pour les échantillons acier –Al et acier – Ti après une année d'exposition à une atmosphère urbaine.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, on a investigué la couche corrodée des échantillons après une année d'exposition à une atmosphère considérée urbaine, par les différentes méthodes qui ont permis de caractériser la surface qualitativement et quantitativement.

L'analyse gravimétrique a montré que le revêtement par la couche mince d'aluminium à présenter une meilleure résistance à la corrosion atmosphérique.

L'étude de la morphologie de la couche de corrosion à donner des structures de type rosace ou plate fine pour l'acier et l'acier revêtu par le titane indiquant la prédominance de lepidocrocite. Par contre pour l'échantillon acier revêtu par l'aluminium, la couche s'est présentée sous forme de boule de coton traduisant ainsi la prédominance de la goethite.

Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie Raman, où les spectres caractérisant lepidocrocite apparaissaient à des nombre d'onde 524, 380, et 250 cm^{-1} pour l'acier et à 367 et 250 cm^{-1} pour l'acier revêtu par Ti. Cependant, les bandes assignées à l'échantillon acier – Al se situant à 593, 387, 272 et 387 cm^{-1} caractérisent la goethite.

L'étude de la topographie de la surface des échantillons a montré que l'acier présente une surface la plus rigoureuse. Par ailleurs, l'échantillon acier – Al, a marqué une profondeur la plus élevée ce qui confirme la formation de piqure de corrosion local.

L'analyse élémentaire étudiée par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford a permis de quantifier le pourcentage atomique des éléments présent sur la couche. Pour l'acier – Al, la couche d'Al s'est présentée sous forme de palier ce qui a permis de calculer son épaisseur ainsi le pourcentage atomique de O trouvé est le plus bas (0.05%) en comparant avec l'échantillon acier – Ti (0.11%), où ce dernier s'est présenté sous forme de pic. Cela laisse suggérer que la couche de Ti était soit trop mince ou bien elle ne s'est pas bien adhérent à la surface d'acier.

XPS a permis d'identifier les différentes liaisons mises en œuvre durant la croissance de la couche corrodée. L'état d'oxydation du fer Fe^{3+} était prédominant pour tous les échantillons indiquant la formation d'oxydes. Par contre l'énergie de liaison correspondante 711.0 eV confirme la formation d'hydroxyde de fer qui est la goethite. La calibration des spectres d'oxygène a montré l'adsorption de l'eau sur la surface d'acier qui provoque la dissolution du Fe. Cette analyse a confirmé les résultats trouvés antérieurement.

Références bibliographiques chapitre 3

- [1] SUN, Shuangqing. ZHENG, Qifei. LI, Defu. WEN, Jungo. Long-term atmospheric corrosion behavior of aluminum alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments. *Corrosion science*, 2009, vol. 51, p.719-727.
- [2] DAN, Zhenhua. MUTO, Izumi.HARA, Nobuyoshi. Effects of environmental factors on atmospheric corrosion of aluminum and its alloys under constant dew point conditions. *Corrosion science*, 2012, vol. 57, p. 22-29.
- [3] VILCHE, J R. VARELA, F E. ACUNA, G. CODARO, E N. ROSALES, B M. FERNANDEZ, A. MORIENA, G A survey of Argentinean atmospheric corrosion – Aluminium and zinc samples. *Corrosion science*, 1995,vol. 37, n°6, p. 941-961.
- [4] De la FUENTE, Daniel. DIAZ, I. SIMANCAS, J. CHICO, B. MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. *Corrosion science*, 2011, vol. 53, p. 604-617.
- [5] DIAZ, I. CANO, H. CHICO, B. de la FUENTE, D. MORCILLO, M. Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels. *International Journal of Corrosion, Review Article*, vol. 2012, doi:10.1155/2012/812192
- [6] YAMASHITA, M. MIYUKI, H. MATSUDA, Y. NAGANO, H. MISAWA, T. The long-term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. *Corrosion science*, 1994, vol. 36, n°2, p. 283-299.
- [7] MEZIANE, L. DEMRI, B. Effect of atmospheric corrosion on Al and Ti thin film deposited on steel surface in urban region. *Material research Express*, 2019, vol. 6, n°4, 046509
- [8] OURA, K. LIFSHITS, V G. SARANIN, A A. ZOTOV, A V. KATAYAMA, M. Surface Science: An Introduction. Berlin : Edition Springer, 2003. 427 p. ISBN 3-540-00545-5.
- [9] WANG, Zhifen. LIU, Jianrong. WU, Lixin. Han, RONGDONG. Sun, YIQIANG. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments. *Corrosion Science*, 2013, vol. 67, p. 1-10
- [10] SHASTRY, CR. FRIEL, JJ. TOWNSEND, HE. Sixteen-year atmospheric corrosion performance of weathering steels in marine, rural and industrial environments, Degradation of Metal in the Atmosphere, ASTM STP 965, 1983, Philadelphia S.W. Dean, T.S. Lee Eds., American Society of Testing and Materials, p. 5–15.
- [11] JOHNSON, J B. ELLIOTT, P. WINTERBOTTOM, M A. WOOD, G C. Short-term atmospheric corrosion of mild steel at two weather and pollution monitored sites. *Corrosion science*, 1977, vol.17, p. 691-700
- [12] MELCHERS, Robert E. Long-term corrosion of cast irons and steel in marine and atmospheric environments. *Corrosion Science*, 2013, vol. 68, p. 186 – 194
- [13] OESCH, S. Environmental effects on materials effect on SO₂ on the corrosion of unalloyed steel and weathering steel- an attempt to simulate atmospheric corrosion. *Materials and Corrosion*, 1996, vol. 47, p. 505 - 510
- [14] PERSSON, D. THIERRY, D. KARLSSON, O. Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long-term atmospheric exposure at different sites world – wide. *Corrosion Science*, 2017, vol. 126, p. 152-165

- [15] JAÉN, Juan A. MUNOZ, Alcides. JUSTAVINO, Jaime. HERNANDEZ, Cecilio. Characterization of initial atmospheric corrosion of conventional weathering steels and mild steel in a tropical atmosphere. *Hyperfine interaction*, 2009, vol. 192, p. 51 – 59
- [16] ALMARSHAD, A I. SYED S, Atmospheric corrosion of galvanized steel and aluminum in marine and marine –industrial environments of Saudi Arabia. *Materials and Corrosion*, 2008, vol. 59, N°1, p. 46 – 51.
- [17] GONZALEZ, J A. MORCILLO, M. ESCUDERO, E. LOPEZ, V. OTERO, E. Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminum in a wide range of environmental conditions. Part I: Visual observations and gravimetric results. *Surface and Coating Technology*, 2002, vol. 153, p. 225 – 234
- [18] De DAMBORENA, J. CONDE, A. Comparison of accelerated and atmospheric exposure tests for corrosion of aluminum alloys. *British Corrosion Journal*, 1995, vol. 30 N°4, p. 292 – 296.
- [19] WANG, BB. WANG, ZY. HAN, W. KE, W. Atmospheric corrosion of aluminum alloy 2024-T3 exposed to salt lake environment in western China. *Corrosion Science*, 2012, vol. 59, p. 63 – 70
- [20] SYED S. Influence of the environment on atmospheric corrosion of aluminum, *Corrosion Engineering. Science and Technology*, 2010, vol. 45, n°4, p. 282 - 287
- [21] ANTUNES, Renato A. COSTA, Isolda. ARAUJO, Dalva L. Characterization of atmospheric corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure. *Material Research*, 2003, vol. 6, p.403.
- [22] RAMAN, A. RAZVAN, A. KUBAN, B. CLEMENT, KA. GRAVES, E. Characteristics of the rust from weathering steels in Louisiana bridge spans, *Corrosion*, 1986, vol. 42, p. 447–455
- [23] RAMAN, A. NASRAZADANI, S. SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. *Metallography*, 1989, vol. 22, p. 79–96.
- [24] RAMAN, A. NASRAZADANI, S. SHARMA, L. RAZVAN, A. Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in open, bold locations. *Prakt. Metallogr*, 1987, vol. 24, p. 577–587.
- [25] Razvan, A. Raman, A. Morphology of rust phases formed on naturally weathered weathering steels in bridge spans. *Prakt. Metallogr*, 1986, vol. 23, p. 223–236.
- [26] Raman, A. Nasrazadani, S. Sharma, L. Razvan, A. Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in sheltered locations under the bridges. *Prakt. Metallogr*, 1987, vol. 24, p. 53
- [27] CINDRA FONSECA, MP. BASTOS, I N. CAYTUERO, A. BAGGIO SAITOVITCH, EM. Rust formed on cannons of XVIII century under two environment conditions. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, p. 1949-1962
- [28] CASTANO, JG. BOTERO, CA. RESTREPO, AH. AGUDELO, EA. CORREA, E. ECHEVERRIA, F. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, p. 216-223
- [29] VERA, R. DELGADO, D. ROSALES, B M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part1. Aluminum and AA6201 alloy. *Corrosion Science*, 2006, vol. 18, p. 2882-2900.

- [30] De la FUENTE, D. OTERO-HUERTA, E. MORCILLO, M. Studies of long – term weathering of aluminum in the atmosphere. *Corrosion science*, 2007, vol. 49, p. 3134-3148
- [31] ELOLA, S. OTERO, TF. PORRO, A. Evolution of the pitting of aluminum exposed to the atmosphere. *Corrosion engineering*, 1992, vol.48, n°10, p. 854 – 863.
- [32] HORODEK, P. SIEMEK, K. KOBETS, AG. KULIK, M. MESHKOV, IN. Positron beam and RBS studies of thermally grown oxide films on stainless steel grade 304. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 333, p. 96-103
- [33] CUI, ZY. LI, X G. XIAO, K. DONG, C F. LIU, Z Y. ZHANG, D W. Atmospheric corrosion behavior of pure Al 1060 in tropical marine environment. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2015, vol. 50, n°6, p. 438-448
- [34] MORCILLO, M. CHICO, B. De la FUENTE, D. SIMANCAS, J. Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by the MICAT Ibero-american testing network. *International Journal of Corrosion*, DOI : 10.1155/2012/824365
- [35] BONYAR, Attila. AFM characterization of the shape of surface structures with localization factor. *Micron*, 2016, vol. 87, p. 1 -9
- [36] OH, Sei J. COOK, DC. TOWNSEND, H E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interaction*, 1998, vol. 112, p. 59-65
- [37] RUAN, Huada D. FROST, Ray L. KLOPROGGE, J Theo. Comparison of Raman spectra of Bayerite, Boemite, Diaspore and Gibbsite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, vol. 32, p. 745
- [38] HANESCH, Monica. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysics Journal international*, 2009, vol. 177, p. 941
- [39] FROST, Ray L. KLOPROGGE, J Theo. RUSSEL, Shane. SZETU, Jennifer. Dehydroxylation and the Vibrational spectroscopy of Aluminum (Oxo)hydroxides using Infrared emission spectroscopy. Part III: diaspora. *Applied Spectroscopy*, 1999, vol. 53, p. 829
- [40] YAKOVLEV, VV. SCAREL, G. AITA, C R. MOCHIZUKI, S. Short-range order in ultrathin film titanium dioxide studied by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letter*, 2000, vol. 76, p. 1107
- [41] NEMANICH, R J. FULKS, R T. STAFFORD, B L and VANDER PLAS, H A. Reactions of thin film titanium on silicon studied by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letter*, 1985, vol. 46, p. 670
- [42] FRANK, Otakar. ZUKALOVA, Marketa. LASKOVA, Barbora. KURTI, Jeno. KOLTAI, Janos. KAVAN, Ladislav. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18), *Physical Chemistry Chemical Physic*, 2012, vol. 14, p.567
- [43] BYEON, Song Ho. LEE, Sung Ohk. KIM, Hongdoo. Structure and Raman spectra of layered titanium oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, vol. 130, p. 110 – 116
- [44] CHATTERJEE, A. WU, S B. CHOU, P W. WONG M S. CHENG, C L. Observation of carbon-facilitated phase transformation of titanium dioxide forming mixed-phase Titania by confocal Raman microscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 2011, vol. 42, p. 1075 – 1080

- [45] Wang, X. Shen, J. Pan, Q. Raman spectroscopy of sol-gel derived titanium oxide thin films. *Journal of Raman spectroscopy*, 2011, vol. 42, p. 1578 – 1582
- [46] TETERIN, Yu A. KALMYKOV, SN. NOVIKOV, AP. SAPOZHNIKOV, Yu A. VUKCEVIC, L Dj. TETERIN, A Yu. MASLAKOV, K I. UTKIN, I O. KHASANOVA, A B. SHCHERBINA, N S. An XPS study of interaction of neptunyl (V) in aqueous solution with goethite (α -FeOOH). *Radiochemistry*, 2004, vol 46, n° 6, p. 545-551.
- [47] FUGGLE, JC. Core – level binding energies in metals. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1980, vol. 21, p. 275-281.
- [48] BRAJPURIYA, R. SHRIPATHI, T. Investigation of Fe/Al interface as a function of annealing temperature using XPS. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, p. 6149-6454.
- [49] CRIST, Vincent. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra : the elements and native oxides. Volume 1, California:XPS international, LLC, 1999. 87 p.
- [50] CRIST, Vincent. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra:commercially pure binary oxides. Volume 2, California: XPS international, LLC, 2005. 172 p.
- [51] KOZIN, Philipp A. SHCHUKAREV, Andrey. BOILY, Jean François. Electrolyte ion binding at iron oxyhydroxide mineral surfaces. *Langmuir*, 2013, vol. 29, p. 12129-12137
- [52] WU, Qi-Hui. LIU, Meilin. JAEGERMANN, W. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Materials letters*, 2005, vol. 59, p. 1980 – 1983.
- [53] BATIS, Narjès Harrouch. DELICHERE, Pierre. BATIS, Habib. Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ ($0 \leq x \leq 1$; $-0.04 \leq y \leq 0.24$) perovskite-type oxide. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol. 282, p. 173 – 180.
- [54] DESCOSTES, M. MERCIER, F. THROMAT, N. BEUCAIRE, C. GAUTIER-SOYER, M. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium. *Applied Surface Science*, 2000, vol. 165, p.288–302
- [55] McINTYRE, Norman S. ZETARUK, DG. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Analytical chemistry*, September, 1977, vol. 49, n°11, p. 1521- 1529
- [56] YAMASHITA, Toru. HAYES, Peter. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 254, p. 2441 – 2449.
- [57] YANG, WP. COSTA, D. MARCUS, P. Resistance to pitting and chemical composition of passive films of a Fe-17% Cr alloy in chloride-containing acid solution. *Journal electrochemical society*, October, 1994, vol. 141, N° 10, p. 2669 – 2679
- [58] ROTOLE, John A. SHERWOOD, Peter MA. Diaspore (β -AlOOH) by XPS. *Surface Science Spectra*, 1998, Vol. 5, n° 46, p. 46 – 52. Doi : 10.1116/1.1247856.
- [59] BIESINGER, Mark C. LAU, Leo W M. GERSON, Andrea R. SMART, Roger S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 257, p. 887 - 898

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a fait l'objet d'une investigation de l'altération de la surface métallique (acier, Al, Ti) suite à son exposition à une atmosphère polluée. La couche corrodée pour les trois spécimens a été étudiée selon une méthodologie adaptée, en s'appuyant sur des techniques couramment employées dans des études de corrosion et en science des matériaux. Ces méthodes ont également conduit à la caractérisation de la couche d'un point de vue morphologique, élémentaire et structural, à partir du substrat d'acier jusqu'à la couche développée par la corrosion.

L'acier, qui constitue le principal sujet de ce travail, est le matériau le plus répandu dans la nature, et le plus utilisé par l'être humain dans sa vie quotidienne. Son exposition à l'atmosphère conduit à la formation d'une couche d'oxyde qui croît avec le temps d'exposition. Ce phénomène engendre la détérioration de ce matériau, cela cause automatiquement un préjudice à l'économie.

La protection de l'acier contre la corrosion atmosphérique a donc fait l'objet de plusieurs études par le passé dans le but principal est de minimiser ou inhiber la corrosion atmosphérique.

Dans ce travail, la protection de l'acier a été réalisée par un revêtement de couches minces de métaux l'aluminium et le titane. Le choix de ces métaux est motivé par leur effet protecteur en formant une couche d'oxyde natif lors de l'exposition à l'air. Le site d'exposition est considéré comme atmosphère urbaine, caractérisé par un temps pluvieux et humide en hiver et sec et chaud en été.

Le revêtement a été réalisé par un dépôt physique (PVD) sous un vide très poussé afin d'assurer un dépôt propre de couche mince métallique. La couche corrodée formée sur la surface d'acier avec et sans revêtements a été exploitée par plusieurs techniques afin d'expliquer le phénomène de la corrosion atmosphérique.

L'analyse gravimétrique des échantillons a permis de conclure que l'aluminium présente une bonne résistance à la corrosion atmosphérique, marqué par un taux de corrosion plus faible, par contre le titane à jouer le rôle de piègeur de particules ce qui a induit une croissance du taux de corrosion.

La corrélation des tracés obtenus révèle que le phénomène de corrosion atmosphérique de l'acier obéit à la loi de corrosion proposée dans la littérature. De plus, ce qui présente une nouveauté, réside dans le fait qu'elle est extrapolée pour les revêtements métalliques d'aluminium et du titane réalisés dans cette étude.

Le taux de corrosion atmosphérique évalué après une année d'exposition à l'atmosphère semble dépendre de la morphologie du substrat. L'étude de la morphologie de la couche corrodée des échantillons a donné l'apparition de structure quasiment identique composée de rosaces fines pour l'acier et acier revêtu de Ti, indiquant la présence prédominante de lepidocrocite. Cependant, l'échantillon d'acier revêtu par l'aluminium a donné lieu à des structures de boules de coton, qui caractérisent la structure de goethite.

La résistance de l'aluminium à la corrosion atmosphérique a été révélée par la présence d'une fine couche d'oxyde dans une coupe transversale effectuée sur les échantillons.

La technique AFM a montré que l'acier était plus rigoureux, tandis que l'échantillon revêtu par l'aluminium a enregistré une hauteur la plus négative ce qui est expliqué par la présence de piqure de corrosion locale.

L'identification des phases par la spectroscopie Raman a confirmé le résultat trouvé par le MEB. Les oxydes présents et prédominants dans la couche corrodée étaient bien de la lepidocrocite qui apparaît à 524, 380 et 547 cm^{-1} . Cependant, dans le cas de l'échantillon d'acier – Al, les bandes caractérisant l'oxyde formé indiquent la présence de structures de la diaspore qui a une structure cristalline identique à celle de goethite.

L'analyse élémentaire quant à elle, a démontré la présence élevée d'oxygène ce qui indique la formation importante des oxydes métalliques.

L'utilisation de la RBS a permis de suggérer que la couche d'aluminium est restée stable sur la surface d'acier contrairement à la couche du titane qui s'est présentée sous forme de pic. Ceci démontre ainsi que la couche du titane s'est dégradée progressivement, ce qui suggère que l'adhésion n'était pas meilleure.

Le pourcentage atomique d'oxygène présent dans la couche corrodée était plus élevé pour l'acier, par contre l'échantillon revêtu par l'aluminium a présenté le taux le plus faible.

L'analyse XPS a été utilisée afin de mettre en évidence l'état oxydé ou métal des éléments métalliques et les liaisons mises en œuvre. Le taux du cation Fe^{3+} était prédominant pour tous les échantillons, ce qui confirme l'état d'oxydation plus élevée du fer. Par ailleurs, l'énergie de liaison du groupe OH trouvé pour l'échantillon d'acier revêtu par l'aluminium était une caractéristique de l'hydroxyde goethite. La calibration de spectre de cœur d'oxygène a permis d'identifier l'eau adsorbée sur la surface à une énergie de liaison de 533.5 eV pour les échantillons acier et acier –Al et à 534.5 eV pour l'échantillon acier – Ti. Cela a provoqué la dissolution du fer et son oxydation.

Ce travail offre plusieurs perspectives. Les études menées ici n'ont pas permis d'identifier les particules atmosphériques responsables de la corrosion atmosphérique en milieu urbain. Une analyse sous atmosphère contrôlée semble impérative afin d'évaluer les éléments chimiques déclenchant la corrosion atmosphérique.

Concernant la caractérisation des systèmes complexes, une étude plus poussée est indispensable à une échelle nanométrique, en utilisant la microscopie électronique en transmission.

Les résultats concluants de cette étude permettent de confirmer l'effet résistant de l'aluminium en formant un hydroxyde relativement stable.

Par contre, pour le revêtement en titane une étude sur l'adhérence ainsi que l'optimisation de l'épaisseur doivent être pris en considération afin de prévoir des éventuelles applications industrielles dans une atmosphère de nature urbaine.

Annexe

Evolution du poids des différents échantillons étudiés

Les tableaux suivants regroupent les prises de poids des échantillons étudiés à savoir acier, aciers recouverts par l'aluminium et aciers recouvert par le titane. Cette prise de poids est effectuée mensuellement durant l'exposition à l'atmosphère.

L'évolution du poids est illustrée dans la figure ci –dessous. Et montre que les échantillons protégés par une couche fine d'aluminium sont les plus résistants à la corrosion atmosphérique.

Les échantillons d'acier											
Acier (1)		Acier (2)		Acier (3)		Acier (4)		Acier (5)		Acier (6)	
Date	Poids	Date	Poids (g)								
1-juin-16	2,3725	18-janv.-16	4,0542	27-janv.-16	4,2178	1-juin-16	2,7385	1-juin-16	2,5445	1-mai-15	1,4599
12-juil.-16	2,3752	23-févr.-16	4,0585	7-mars-16	4,2218	12-juil.-16	2,7467	12-juil.-16	2,5474	15-mai-15	1,4599
1-août-16	2,3763	1-mars-16	4,0571	14-mars-16	4,2228	1-août-16	2,7418	1-août-16	2,5483	1-juin-15	1,4602
6-oct.-16	2,3811	6-mars-16	4,0586	28-mars-16	4,2231	6-oct.-16	2,7445	6-oct.-16	2,5506	15-juin-15	1,4617
14-nov.-16	2,3819	15-mars-16	4,0593	2-avr.-16	4,2252	14-nov.-17	2,7453	14-nov.-17	2,5519	6-juil.-15	1,4644
14-déc.-16	2,3835	20-mars-16	4,0596	18-avr.-16	4,2248	14-déc.-16	2,7468	14-déc.-16	2,554	17-août-15	1,4629
14-janv.-17	2,3832	5-avr.-16	4,0606	25-mai-16	4,2263	14-janv.-17	2,7474	14-janv.-17	2,5538	31-août-15	1,4636
14-févr.-17	2,3836	11-avr.-16	4,0608	1-juin-16	4,2257	14-févr.-17	2,749	14-févr.-17	2,5545	27-sept.-15	1,4644
14-avr.-17	2,3864	16-avr.-16	4,061	12-juil.-16	4,2276	14-avr.-17	2,75	14-avr.-17	2,5564	13-oct.-15	1,4645
16-mai-17	2,3863	25-mai-16	4,0616	1-août-16	4,2274	16-mai-17	2,7536	16-mai-17	2,5598	27-oct.-15	1,4652
14-juin-17	2,3876	1-juin-16	4,062	6-oct.-16	4,2305	14-juin-17	2,7546	14-juin-17	2,5595	12-nov.-15	1,4662
13-juil.-17	2,3873	12-juil.-16	4,0627	14-nov.-16	4,2314	13-juil.-17	2,7544	13-juil.-17	2,55841	26-nov.-15	1,4665
24-sept.-17	2,39	1-août-16	4,0625	14-déc.-16	4,2322	24-sept.-17	2,756	24-sept.-17	2,5603	10-déc.-15	1,4657
15-oct.-17	2,3889	6-oct.-16	4,0653	14-janv.-17	4,2318	15-oct.-17	2,7559	15-oct.-17	2,5598	23-déc.-15	1,467
15-nov.-17	2,3886	14-nov.-16	4,0656	14-févr.-17	4,2334	15-nov.-17	2,7559	15-nov.-17	2,5609	11-janv.-16	1,466
15-déc.-17	2,3895	14-déc.-16	4,0668	14-avr.-17	4,2353	15-déc.-16	2,7566	15-déc.-16	2,5619	23-févr.-16	1,4663
15-janv.-18	2,3884	14-janv.-17	4,067	16-mai-17	4,238	15-janv.-18	2,7566	15-janv.-18	2,5613	1-mars-16	1,4667

19-févr.-18	2,3885	14-févr.-17	4,0679	14-juin-17	4,238	19-févr.-18	2,7571	19-févr.-18	2,5613	6-mars-16	1,467
3-avr.-18	2,3899	14-avr.-17	4,0706	13-juil.-17	4,2376	3-avr.-18	2,7565			15-mars-16	1,4569
		16-mai-17	4,0718	24-sept.-17	4,2404					20-mars-16	1,4669
		14-juin-17	4,0727	15-oct.-17	4,2405					5-avr.-16	1,4666
		13-juil.-17	4,0724	15-nov.-17	4,2398					11-avr.-16	1,4665
		24-sept.-17	4,0754	15-déc.-17	4,241					16-avr.-16	1,468
		15-oct.-17	4,0766	15-janv.-18	4,2407					25-mai-16	1,4679
		15-nov.-17	4,0757	19-févr.-18	4,2405					1-juin-16	1,4676
		15-déc.-17	4,0767	3-avr.-18	4,2417					23-juin-16	
		15-janv.-18	4,0773							12-juil.-16	
		19-févr.-18	4,0774							31-juil.-16	
		3-avr.-18	4,078								

Echantillons d'acier recouvert par une couche mince d'aluminium

Date	Acier – Al (1)	Acier – Al (2)	Acier – Al (3)	Acier – Al (4)		Date	Acier – Al (5)	Acier – Al (6)	Acier – Al (7)	Acier – Al (8)	
	Poids (g)	Poids (g)	Poids (g)	Date	Poids (g)		Poids (g)	Poids (g)	Poids (g)	Date	Poids (g)
15-mai-15	7,866	7,8258	8,0578	27-janv.-16	3,4466	1-juin-16	3,2437	3,1566	2,7776	27-janv.-16	4,1487
1-juin-15		7,8263	8,0665	23-févr.-16	3,45	12-juil.-16	3,2481	3,1598	2,7805	7-mars-16	4,1523
15-juin-15	7,8661	7,8302	8,0675	7-mars-16	3,4503	1-août-16	3,2485	3,1602	2,7819	14-mars-16	4,1534
6-juil.-15	7,8668	7,8329	8,0687	28-mars-16	3,4522	6-oct.-16	3,2531	3,1652	2,7849	28-mars-16	4,1544
17-août-15	7,8703	7,8353	8,0677	2-avr.-16	3,4539	14-nov.-17	3,2534	3,1662	2,7861	2-avr.-16	4,156
31-août-15	7,8739	7,8365	8,0715	18-avr.-16	3,4536	14-déc.-16	3,2551	3,1675	2,7876	18-avr.-16	4,1555
27-sept.-15	7,8755	7,8394	8,0813	25-mai-16	3,455	14-janv.-17	3,2558	3,1667	2,788	25-mai-16	4,1592
13-oct.-15	7,8769	7,8406	8,0792	1-juin-16	3,4559	14-févr.-17	3,2575	3,1684	2,7888	1-juin-16	4,1583
27-oct.-15	7,8792	7,8434	8,0811	12-juil.-16	3,4565	14-avr.-17	3,262	3,1714	2,7906	12-juil.-16	4,1585
12-nov.-15	7,8795	7,8449	8,0808	1-août-16	3,4559	16-mai-17	3,2635	3,1719	2,7914	1-août-16	4,1584
26-nov.-15	7,8817	7,8464	8,0829	6-oct.-16	3,459	14-juin-17	3,264	3,1727	2,7925	6-oct.-16	4,1603
10-déc.-15	7,883	7,8456	8,0847	14-nov.-16	3,4601	13-juil.-17	3,2643	3,1724	2,7929	14-nov.-16	4,1612
23-déc.-15	7,8853	7,851	8,0832	14-déc.-16	3,461	24-sept.-17	3,265	3,1739	2,795	14-déc.-16	4,1614
11-janv.-16	7,8856	7,8497	8,0874	14-janv.-17	3,4605	15-oct.-17	3,2657	3,1743	2,7958	14-janv.-17	4,1626
23-févr.-16	7,8879	7,8519	8,0882	14-févr.-17	3,4623	15-nov.-17	3,2657	3,1742	2,795	14-févr.-17	4,1636
1-mars-16	7,888	7,8516	8,0873	14-avr.-17	3,4674	15-déc.-16	3,2673	3,1753	2,7954	14-avr.-17	4,1668
6-mars-16	RBS	7,8517	8,0859	16-mai-17	3,4693	15-janv.-18	3,267	3,1736	2,7947	16-mai-17	4,1677
15-mars-16		7,8541		14-juin-17	3,4699	19-févr.-18	3,267	3,1736	2,7945	14-juin-17	4,1687
20-mars-16		7,8518		13-juil.-17	3,4702	3-avr.-18	3,2678			13-juil.-17	4,1688
5-avr.-16		7,8527		24-sept.-17	3,471					24-sept.-17	4,1708
11-avr.-16		7,8544		15-oct.-17	3,4717					15-oct.-17	4,1709
16-avr.-16		7,8548		15-nov.-17	3,4714					15-nov.-17	4,1705
25-mai-16		7,8546		15-déc.-17	3,4722					15-déc.-17	4,1715
1-juin-16		7,8542		15-janv.-18	3,4748					15-janv.-18	4,1713
23-juin-16				19-févr.-18	3,474					19-févr.-18	4,1712
12-juil.-17				3-avr.-18	3,4743					3-avr.-18	4,1716

Echantillons d'acier recouvert par une couche mince de titane										
Date	Acier – Ti (1)	Acier – Ti (2)	Acier – Ti (3)		Acier – Ti (4)		Acier – Ti (5)		Acier – Ti (6)	
	Poids (g)	Poids (g)	Date	Poids (g)	Date	Poids	Date	Poids	Date	Poids
1-juil.-15	2,2874	1,8193	6-juil.-16	2,2101	1-juin-16	2,4494	1-juin-16	2,4308	1-juin-16	2,5071
6-juil.-15	2,2876		17-août-15	2,2131	12-juil.-16	2,4544	12-juil.-16	2,4352	12-juil.-16	2,5094
17-août-15	2,2894	1,8212	31-août-15	2,2139	1-août-16	2,4558	1-août-16	2,4367	1-août-16	2,5112
31-août-15	2,2913	1,8232	27-sept.-15	2,2152	6-oct.-16	2,4602	6-oct.-16	2,4417	6-oct.-16	2,5151
27-sept.-15	2,2912	1,8228	13-oct.-15	2,2156	14-nov.-16	2,4623	14-nov.-16	2,4424	14-nov.-16	2,5169
13-oct.-15	2,2914	1,823	27-oct.-15	2,217	14-déc.-16	2,4632	14-déc.-16	2,4436	14-déc.-16	2,5189
27-oct.-15	2,292	1,8243	12-nov.-15	2,2174	14-janv.-17	2,4632	14-janv.-17	2,4436	14-janv.-17	2,5178
12-nov.-15	2,2922	1,8245	26-nov.-15	2,2183	14-févr.-17	2,4637	14-févr.-17	2,444	14-févr.-17	2,519
26-nov.-15	2,2933	1,8255	10-déc.-15	2,219	14-avr.-17	2,4659	14-avr.-17	2,4463	14-avr.-17	2,5218
10-déc.-15	2,2937	1,8257	23-déc.-15	2,22	16-mai-17	2,4665	16-mai-17	2,4473	16-mai-17	2,5227
23-déc.-15	2,2943	1,8271	11-janv.-16	2,219	14-juin-17	2,4678	14-juin-17	2,448	14-juin-17	2,5237
11-janv.-16	2,2936	1,8258	23-févr.-16	2,2211	13-juil.-17	2,4668	13-juil.-17	2,4468	13-juil.-17	2,5236
23-févr.-16	2,2954	1,8278	1-mars-16	2,2197	24-sept.-17	2,4685	24-sept.-17	2,4489	24-sept.-17	2,5203
1-mars-16	2,2943	1,8265	6-mars-16	RBS	15-oct.-17	2,4685	15-oct.-17	2,4489	15-oct.-17	2,5257
6-mars-16	2,2943	1,8265	15-mars-16		15-nov.-17	2,4689	15-nov.-17	2,4493	15-nov.-17	2,5299
15-mars-16	2,2944	1,8268	20-mars-16		15-déc.-17	2,4719	15-déc.-17	2,4496	15-déc.-17	2,5308
20-mars-16	2,2949	1,8265	5-avr.-16		15-janv.-18	2,4712	15-janv.-18	2,4488	15-janv.-18	2,5298
5-avr.-16	2,295	1,827	11-avr.-16		19-févr.-18	2,4708	19-févr.-18	2,4489	19-févr.-18	2,5297
16-avr.-16	2,2952	1,8269	16-avr.-16		3-avr.-18	2,4701				
25-mai-16	2,2951	1,8266	25-mai-16							
1-juin-16	2,2955	1,8267	1-juin-16							
23-juin-16	2,2958	1,8281	12-juil.-17							
12-juil.-16	2,2961	1,8273	12-juil.-17							
1-août-16	2,2956	1,8274								
6-oct.-16	2,2964	1,8277								
14-nov.-16	2,2968	1,8282								

14-déc.-16	2,2973	1,8283								
14-janv.-17	2,2974	1,8279								
14-févr.-17	2,298	1,828								
14-avr.-17	2,2992	1,8292								
16-mai-17	2,2998	1,8298								
14-juin-17	2,301	1,8302								
13-juil.-17	2,3013	1,8293								
24-sept.-17	2,3037	1,8317								
15-oct.-17	2,3036	1,8322								
15-nov.-17	2,3033	1,8312								
15-déc.-17	2,304	1,8318								
15-janv.-18	2,3045	1,8312								
19-févr.-18	2,3035	1,831								
3-avr.-18	2,3033									

Echantillons d'acier recouvert par le titane								
Date	Acier - Ti (1)	Acier -Ti (2)	Acier - Ti (3)		Date	Acier - Ti (4)	Acier - Ti (5)	Acier - Ti (6)
	Poids (g)	Poids (g)	Date	Poids (g)		Poids	Poids	Poids
01-juil-15	2,2874	1,8193	06-juil.15	2,2101	1-juin 2015	2,4494	2,4308	2,5071
06-juil-15	2,2876		17-août.15	2,2131	12-juil. 2015	2,4544	2,4352	2,5094
17-août-15	2,2894	1,8212	31-août.15	2,2139	1-août2015	2,4558	2,4367	2,5112
31-août-15	2,2913	1,8232	27-sept.15	2,2152	6-oct. 2015	2,4602	2,4417	2,5151
27-sept.-15	2,2912	1,8228	13-oct.15	2,2156	14-nov. 2015	2,4623	2,4424	2,5169
13-oct.-15	2,2914	1,823	27-oct.15	2,217	14-déc. 2015	2,4632	2,4436	2,5189
27-oct.-15	2,292	1,8243	12-nov.15	2,2174	14-janv. 2016	2,4632	2,4436	2,5178
12-nov.-15	2,2922	1,8245	26-nov.15	2,2183	14-févr. 2016	2,4637	2,444	2,519
26-nov.-15	2,2933	1,8255	10-déc.15	2,219	14-avr. 2016	2,4659	2,4463	2,5218
10-déc.-15	2,2937	1,8257	23-déc.15	2,22	16-mai 2016	2,4665	2,4473	2,5227
23-déc.-15	2,2943	1,8271	11-janv.16	2,219	14-juin 2016	2,4678	2,448	2,5237
11-janv.-16	2,2936	1,8258	23-févr.16	2,2211	13-juil. 2016	2,4668	2,4468	2,5236
23-févr.-16	2,2954	1,8278	1-mars.16	2,2197	24-sept. 2016	2,4685	2,4489	2,5203
1-mars-16	2,2943	1,8265	6-mars.16	2,2199	15-oct. 2016	2,4685	2,4489	2,5257
6-mars-16	2,2943	1,8265	15-mars.16	2,2203	15-nov. 2016	2,4689	2,4493	2,5299
15-mars-16	2,2944	1,8268	20-mars.16	2,2194	15-déc. 2016	2,4719	2,4496	2,5308
20-mars-16	2,2949	1,8265	5-avr.16	2,2205	15-janv. 2016	2,4712	2,4488	2,5298

5-avr.16	2,295	1,827	11-avr.16	2,2202	19-févr. 2016	2,4708	2,4489	2,5297
16-avr.16	2,2952	1,8269	16-avr.16	2,2201	3-avr. 2016	2,4701		
25-mai.16	2,2951	1,8266	25-mai.16	2,2201				
1-juin.16	2,2955	1,8267	1-juin.16	2,2198				
23-juin.16	2,2958	1,8281	12-juil.16	2,2205				
12-juil.16	2,2961	1,8273	12-juil.16	2,2205				
1-août.16	2,2956	1,8274		RBS				
6-oct. 16	2,2964	1,8277						
14-nov.16	2,2968	1,8282						
14/12/2016	2,2973	1,8283						
14/01/2017	2,2974	1,8279						
14/02/2017	2,298	1,828						
14/04/2017	2,2992	1,8292						
16/05/2017	2,2998	1,8298						
14-juin.17	2,301	1,8302						
13-juil.17	2,3013	1,8293						
24-sept.17	2,3037	1,8317						
15-oct.17	2,3036	1,8322						
15-nov.17	2,3033	1,8312						

15-déc. 17	2,304	1,8318						
15-janv.18	2,3045	1,8312						
19-févr.18	2,3035	1,831						
3-avr.18	2,3033							

