



Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Génie de l'Environnement  
Laboratoire des Sciences et Techniques de  
l'Environnement



# Mémoire de Magister en Sciences et Techniques de l'Environnement

Présenté par :

AMI Yasmina

Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement de l'ENP

Intitulé

## Impact des pluies acides sur quelques métaux

Soutenu publiquement le **30 juin 2012**, devant le jury composé de :

<b>Présidente :</b>	Mme. BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
<b>Rapporteur :</b>	Mr. DEMRI Boualem	Maître de Conférences A	ENP
<b>Examineurs</b>	Mr. CHERGUI Abdelmalek	Maître de Conférences A	ENP
	Mr. BOUARAB Rabah	Professeur	ENP
	Mr. YOUSFI Hamid	Maître de Conférences A	ENP

**ENP 2012**

**ملخص:**

الدراسة الحاضرة هي عبارة عن محاولة لفهم مدى تأثير الوسط الحمضي على بعض المعادن المعالجة وغير المعالجة بواسطة بلازما الأكسجين.

تمت الدراسة باستعمال التقنيات التالية: MEB، EDS، DRX، وأثبتت هذه الدراسة حساسية هذه المعادن المدروسة اتجاه مياه الأمطار الحمضية باستخدام حمض الكبريت، كما أن دراسة تركيز أيونات المعادن في المحاليل الحمضية بواسطة تقنية SAA التي أثبتت تآكل المعدن مع مرور الزمن وفق درجة الحموضة.

نتيجة لذلك، فمن الضروري معالجة سطوح هذه المعادن المستخدمة في المجال الصناعي خاصة لتفادي هذا التآكل الذي يؤدي في غالب الأحيان إلى خسائر اقتصادية بالغة.

**الكلمات المفتاحية:** الأكسدة، الأمطار الحمضية، الحديد، الألومنيوم، النحاس، المعالجة السطحية ببلازما الأكسجين.

**Résumé :**

La présente étude consiste en une contribution à la compréhension du comportement de quelques métaux (fer, aluminium et cuivre) vis-à-vis de la pollution acide, avec et sans traitement de surface par plasma d'oxygène.

L'étude par microscopie électronique MEB, la diffraction des DRX ainsi que l'EDS ont permis d'étudier, de prouver et de confirmer la sensibilité des métaux vis à vis la corrosion dans l'eau de pluie acidulée par l'acide sulfurique (simulant la pluie acide). Le suivi de la concentration des ions métalliques dissous dans la solution corrosive, a été effectué par la SAA, ce qui a confirmé la perte de poids du métal du temps et en fonction de degré de l'acidité.

Pour cela il est nécessaire de réaliser un traitement de surface pour les métaux les plus utilisés surtout dans l'industrie étant donné que la corrosion provoque des risques qui sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

**Mots clés :** oxydation, pluie acide, fer, aluminium, cuivre, traitement par plasma d'oxygène

**Abstract:**

The present study consists of a contribution to the comprehension of the behavior of some metals treated and not treated by oxygen plasma, in acid polluted environment.

The study by electronic microscopy MEB, the diffraction of the X-ray as well as the EDS made it possible to prove and confirm the sensitivity of metals towards corrosion in rainwater acidulated by sulphuric acid (to simulate to the acid rain). As well as the follow-up of the concentration of metal ions dissolved in the corrosive solution, and analyzed by SAA which confirmed the degradation of metal in the course of the time according to the acidity of the solution.

For that it is necessary to realize a surface treatment for the metals most used especially in industry because the corrosion causes frequent risks which may endsometimes with heavy economic losses.

**Key words:** oxidation, acid rain, iron, aluminum, copper, treatment by oxygen plasma,

---

*DEDICACES*

*A MES CHERS PARENTS*

*A MON MARI*

*A TOUTE MA FAMILLE*

*A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS...*

## **REMERCIEMENTS**

*Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'environnement de L'École Nationale Polytechnique.*

*Je suis reconnaissante à Monsieur B.DEMRI, Maître de conférence A à l'École Nationale Polytechnique, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a toujours accordée au cours de ces années ainsi que pour son soutien et sa disponibilité.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mes remerciements à Madame N. BELHANECHÉ, professeur à l'École Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie profondément Monsieur R.BOUARAB, Professeur à l'École Nationale Supérieure Polytechnique, pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.*

*Monsieur A. CHERGUI, Maître de conférences A à l'École Nationale Polytechnique, a bien voulu participer au jury, Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance ainsi que pour son aide.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur H. YOUSFI, Maître de conférences A à l'École Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Madame KOUIDER, responsable du laboratoire des eaux à l'ANRH pour l'analyse de l'eau de pluie.*

*Je remercie profondément Monsieur D. MIROUD Maître de conférences à l'USTHB, pour son aide.*

	pages
SOMMAIRE	
Remerciements	
Liste des abréviations.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Liste des figures.....	iii
INTRODUCTION GENERALE .....	1
Chapitre 1	
<b>POLLUTION ACIDE</b>	
1. Généralités sur la pollution acide .....	3
1.2. Pollution atmosphérique .....	3
1.2.1. Polluants atmosphériques.....	3
1.2.1. a. aérosols.....	4
1.2.1.1. Polluants émis par le trafic routier .....	5
1.2.1.2. Polluant émis par transport aérien.....	6
1.3. Formation de la précipitation (eau de pluie).....	7
a/ Cycle de l'eau.....	8
b/ Types de précipitations.....	8
1.4. Pluies acides .....	8
1.4.1. Définition des pluies acides.....	9
1.4.2. Historique des pluies acides.....	9
1.4.3. Polluant principal des pluies acides.....	9
1.4.4. Effets environnementaux.....	12
a/ effets directs.....	12
b/effets indirects.....	13
c/ effets sur la santé.....	13
1.4.5. Mesures prises pour lutter contre les pluies acides.....	14
Chapitre2	
<b>LES METAUX ET LEURS COMPORTEMENTS</b>	
2. Généralités sur la corrosion .....	16
2.1. Mécanisme de la corrosion .....	16
2.2. Types de corrosion .....	17
2.2.1. Corrosion aqueuse.....	17
2.2.2. Corrosion atmosphérique.....	18
2.2.3. Corrosivité de l'atmosphère.....	18
2.2.4. Classification de la corrosion atmosphérique.....	19
2.3. Les formes de corrosion .....	20
a\ Corrosion par piqûres .....	20
b\ Corrosion généralisée .....	21
c\ Corrosion-érosion.....	21
d\ Corrosion microbienne des métaux .....	22
2.4. Mesures des effets de la corrosion.....	22
3. Les métaux et leurs comportement vis-à-vis la corrosion .....	22
3.1. Propriétés physiques des métaux.....	22
3.2. Comportement de métaux étudiés vis-à-vis la corrosion .....	24
3.2.1. Fer.....	24
3.2.1.1. Généralités sur le fer.....	24

3.2.2. Propriétés physiques du fer.....	25
3. 3. Corrosion du fer .....	26
3.3.1. Mécanisme de corrosion du fer.....	26
3.3.2. Etude de la cinétique de la corrosion.....	27
3.3. 3. Produits de corrosion .....	28
3.3.4. Conséquences de la corrosion du fer .....	31
3.4. Cuivre.....	33
3.4.1. Généralités sur le cuivre.....	34
3.4.2. Propriétés du cuivre .....	34
3.4.2.1. Propriétés mécaniques.....	35
3.4.3. Propriétés chimiques du cuivre.....	36
3.4.4. Corrosion de cuivre .....	37
3.4.5. Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin.....	38
3.4.6. Comportement vis-à-vis de la corrosion atmosphérique.....	39
3.4. 7. Mécanisme de la piquuration .....	40
3.4.8. Réaction de la dissolution du cuivre.....	41
3.5. Aluminium.....	42
3.5.1. Généralités sur l'aluminium .....	42
3.5.2. Principales caractéristiques.....	42
3.5.3. Corrosion de l'aluminium.....	45
3.5.3.2. Formes de corrosion de l'aluminium .....	46

### Chapitre 3

#### PROCEDURES EXPERIMENTALES

3. 1. Matériaux de l'étude .....	48
3.1.1. Acier.....	50
3.1.2. Aluminium .....	51
3.1.3. Cuivre .....	51
3.2. Préparation des échantillons .....	52
3.3. Polissage mécanique .....	52
3.4. Traitement de surface par plasma d'oxygène .....	52
3.5. Analyse physicochimique de l'eau de pluie .....	53
3.6. Tests d'immersion dans la solution corrosive .....	53
3.7. Mesure du pH .....	54
3.8. Evaluation de la Perte de masse .....	54
3.9. Techniques d'analyses .....	55
3.9.1. Microscopie métallographique.....	55
3.9.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	56
3.9.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	56
3.9.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) .....	56

## Chapitre4

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1. Fer.....	58
4.1.1. Perte de masse .....	58
4.1.2. Analyse par microscopie optique .....	59
4.1.3. Etude topographique par MEB .....	60
4.1.4. Résultats et interprétation des Analyses par l'EDS.....	62
4.1.5. Analyse par diffraction par les rayons X (DRX) .....	66
4.1.6. La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) .....	67
4.2. Cuivre .....	70
4.2.1. Perte de masse .....	70
4.2.2. Analyse par microscopie optique .....	72
4.2.3. Etude topographique par MEB .....	74
4.2.4. Analyse par diffraction par les rayons X (DRX) .....	75
4.2.5. La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) .....	77
4.3. Aluminium.....	79
4.3.1. Perte de masse.....	79
4.3.2. Etude topographique par MEB .....	81
4.3.3. Analyse par l'EDS.....	82
4.3.3. Analyse par diffraction par les rayons X (DRX) .....	83
CONCLUSION GENERALE.....	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

## ***LISTE DES ABREVIATIONS***

M	Métal
CCN	Cloud Condensation Nuclei
NSS	non sea sulfates
CEE	Communauté Economique Européenne
ONU	Organisation des Nations Unies
Rp0,2	limite conventionnelle d'élasticité à 0,2 % (MPa)
Rm	Résistance mécanique en traction (MPa)
$E^{\circ}_{(Fe^{2+}/Fe)}$	Potentiel standard du couple (Fe <sup>2+</sup> /Fe) en volt
$E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$	Potentiel standard du couple (Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> ) en volt
a <sub>M</sub>	Arête de la maille en (Å°)
r <sub>M</sub>	Rayons métalliques en (Å°)
CFC	Cubique face centré
IACS	International Annealed Copper Standard
ISO	International Standard Organisation
SAA	La spectrophotométrie d'absorption atomique
NF	Norme française
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Spectrométrie par Dispersion d'Energie de Rayons X
Wt	Pourcentage massique
W <sub>A</sub>	Pourcentage atomique
TAC	Titre alcalimétrique complet (° français) 1°f = 10 mg. L-1
TA	Titre alcalimétrique simple

Figure 1.1 : Micrographie d'un aérosol urbain observé au microscope électronique .....	4
Figure 1.2 : Photo d'un aérosol minéral (à gauche), cendres volantes de charbon (à droite) obtenu par le microscope électronique à balayage .....	4
Figure 1.3 : Mécanismes des pluies acides .....	5
Figure 1.4 : Formation de la gouttelette nuageuse.....	7
Figure 1.5 : schéma illustrant le cycle de l'eau.....	8
Figure 1.6 : Processus et effets sur l'environnement de dépôt acide .....	9
Figure 1.7 : Diagramme regroupant l'impact des pluies acides sur la chaîne alimentaire.....	13
Figure 2.1 : Corrosion d'un wagon par l'action des pluies.....	18
Figure2.2 : Corrosion par piqûres réactions anodiques et cathodiques .....	20
Figure 2.3 : Micrographie électronique du biofilm sur la surface de l'acier.....	22
Figure2.4 : diagramme fer carbone (en % poids).....	26
Figure2.5 : Illustration du phénomène de la corrosion du fer.....	27
Figure 2.6. Variation de la vitesse de corrosion dans différentes atmosphères.....	28
Figure2.7 : Schéma réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier : (a) représente la phase initiale de la corrosion d'une surface métallique couverte d'un film mince d'eau, (b) représente les réactions qui ont lieu sur une surface mouillée en présence d'une couche de rouille, (c) représente l'état d'une surface rouillée sèche.....	30
Figure2.8 : Photos représentantes de la rouille.....	31
Figure2.9 : Schéma représentant l'aspect thermodynamique de la corrosion.....	32
Figure2.10 : Photo de raccords de plomberie en cuivre (à gauche) et la photo du cuivre natif en petits grain dans un calcaire (à droite).....	33
Figure2.11 : diagramme e- pH de cuivre et de ses oxydes.....	38
Figure2.12 : Photo de monnaie recouverte d'une patine verte.....	39
Figure2.13 : Schéma illustrant une piqûre formée sur une surface du cuivre (protégé par un film de $Cu_2O$ ) dans une eau dure.....	41
Figure2.14 : Photo d'utilisation de l'aluminium.....	42
Figure2.15 : Action de l'acide sulfurique de diverses concentrations sur l'aluminium commercial (pur) .....	47
Figure2.16 : Test de corrosion de l'aluminium pendant un essai de 20 ans (ASTM)	49
Figure3.1: Micrographie de l'acier par MEB et spectre EDS.....	50

Figure 3.2 : Micrographie de l'aluminium par MEB et EDS.....	51
Figure 3.3 : Micrographie du cuivre par le MEB et l'EDS.....	51
Figure 3.4: Traitement de surface par le plasma d'oxygène .....	53
Figure 3.5: Dispositif du montage du traitement de surface.....	53
Figure 4.1. a : Perte du poids du fer traité et non traité à pH= 4,5 (à gauche).....	58
Figure 4.1.b : Perte du poids du fer à pH=6,5.....	58
Figure 4.1.c : Perte du poids du fer à pH= 3.....	58
Figure 4.2 : Graphe global de la perte de masse du fer à pH = 3 ; 4 ; 4,5 respectivement.....	59
Figure 4.3 : (A) micrographie du fer immergé après 5 jours d'immersion, (B) après 15 jours, (C) après 22 jours, (D) après 31 jours d'immersion.....	60
Figure 4.4 : Image d'un échantillon de fer immergé pendant 68 jours à pH =6,5 à différents grossissement (a) et (b).....	61
Figure 4.5 : Image d'un échantillon de fer immergé pendant 15 jours à pH=3 à différents grossissement (a) et (b).....	61
Figure 4.6 : Micrographie d'un échantillon de fer immergé pendant 22 jours à pH =3.....	62
Figure 4.7 : Spectre du fer immergé pendant 2 jours à pH= 3 par l'analyse EDS...	63
Figure 4.8 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution corrosive pendant 10 jours associé au spectre EDS à pH=3 (partie claire).....	63
Figure 4.9 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution corrosive pendant 10 jours associé au spectre EDS à pH= 3(partie foncée) corrosive pendant un mois associé au spectre EDS à pH= 5 (partie claire).....	64
Figure 4.10 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution.....	65
Figure 4.11 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution corrosive pendant un mois associé au spectre EDS à pH=5 (partie foncée).....	66
Figure 4.12 : Diagramme de la diffraction des rayons X du fer immergé pendant 68 jours à pH=6,5.....	66
Figure 4.13 : Diagramme de la diffraction des rayons X du fer immergé pendant un mois à pH=3.....	67
Figure 4.14 : Graphe donnant la concentration du fer non traité à pH= 6,5 par la SAA.....	68
Figure 4.15 : Concentration du fer traité par plasma d'oxygène immergé dans de l'eau de pluie naturelle (pH=6,5).....	69
Figure 4.16 : Teneur du fer traité par plasma d'oxygène à pH= 5,5 en fonction du temps .....	69
Figure 4.17 : Teneur du fer traité par plasma d'oxygène à pH= 3 en fonction du temps.....	70
Figure 4.18 : Perte du poids cuivre sans traitement à différents pH.....	71
Figure 4.19 : Perte du poids du cuivre traité par plasma d'oxygène à pH= 4 ; 4,5 ...	71

Figure 4.20 : Perte du poids du cuivre à pH= 3,5 traité et non traité.....	72
Figure 4.21: (A) micrographie du cuivre immergé après 7 jours d'immersion, (B) après 10jours, (D) après 17 jours, (E) après 31jours d'immersion.....	73
Figure 4.22 : Micrographie au MEB de la surface du cuivre à pH= 4 immergé pendant 22 jours.....	74
Figure 4.23 : Morphologie de la surface du cuivre immergé dans une solution à p H = 3 pendant 7 jours.....	75
Figure 4.24 : Morphologie de la surface du cuivre immergé dans une solution à pH =3 pendant 10 jours.....	75
Figure 4. 25 : à pH=3 pendant 22 jours.....	75
Figure 4.26 : à pH= 3 après 31jours.....	75
Figure 4. 27 : Diagramme de la diffraction des rayons X de cuivre immergé pendant 31 jours à pH= 5.....	76
Figure 4. 28 : Diagramme de la diffraction des rayons X de cuivre traité par plasma d'oxygène sans immersion.....	77
Figure 4. 29 : Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de cuivre non traité à pH=6,5.....	77
Figure 4.30: Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de cuivre non traité pH=5,5.....	78
Figure 4. 31 : Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de cuivre traité à pH= 3.....	79
Figure 4. 32 : Graphe de la perte du poids d'aluminium traité par plasma d'oxygène et non traité à pH =3.....	80
Figure 4. 33 : Variation de la perte de masse de l'aluminium sans traitement a différents pH.....	80
Figure 4.34 : Morphologie de la surface de l'aluminium immergé à pH= 6,5 pendant 37 jours.....	81
Figure 4.35 : Morphologie de la surface de l'aluminium immergé à pH= 3 pendant 37 jours .....	82
Figure 4.36 : Spectre EDS de l'aluminium immergé pendant 26 jours à pH= 5.....	83
Figure 4.37 : Spectre EDS de l'aluminium immergé pendant 37 jours à pH= 3.....	83
Figure 4. 38 : Diagramme de la diffraction des rayons X de l'aluminium immergé pendant 26 jours à pH= 5.....	84



LISTE DE TABLEAUX	PAGES
Tableau 1.1. Les polluants émis par des moteurs d'automobile à essences...	6
Tableau 1.2 : Flux de SO <sub>2</sub> émis pour chaque type de combustibles.....	11
Tableau 2.1 : Comparaison entre les vitesses de corrosion des métaux pour différentes atmosphères.....	19
Tableau 2.2 : Potentiels d'équilibre standards mesurés par rapport à l'électrode à l'hydrogène.....	23
Tableau 2.3 : propriétés physique du fer.....	25
Tableau 2.4. Tableau illustrant les propriétés des produits de corrosion.....	31
Tableau 2.5. Tableau représentant les propriétés physiques du cuivre.....	34
Tableau 2.6. Tableau représentant les propriétés physiques de l'aluminium.....	43
Tableau 3.1. Composition chimique de l'acier.....	50
Tableau3.2 : Composition chimique de l'aluminium.....	51
Tableau 3.3 : composition chimique du cuivre pur.....	52
Tableau 3. 4 : Minéralisation globale.....	54
Tableau 3. 5 : Paramètre de pollution .....	54
Tableau 4.1 : la composition chimique du fer immergé pendant 2 jours à pH=3.....	63
Tableau 4.2 : la composition chimique du fer immergé pendant 10 jours à pH= 3 (partie claire).....	64
Tableau4. 3 : Composition chimique du fer immergé dans une solution corrosive pendant 10 jours par l'analyse EDS à pH=3 (partie foncée).....	64
Tableau 4.4 : Composition chimique du fer immergé pendant un mois (partie claire) à pH=5.....	65

## **INTRODUCTION GENERALE**

La pollution de l'air est un thème d'actualité sur les scènes scientifique, politique et médiatique.

Les activités humaines influent sur l'atmosphère et peuvent avoir des conséquences préjudiciables à notre santé et à l'équilibre de notre planète. Ces principaux éléments perturbateurs sont notamment les industries, les transports et les activités domestiques.

Les effets de la pollution de l'air s'observent à différents niveaux : à l'échelle locale, régionale et enfin à l'échelle planétaire (réchauffement climatique).

Ces effets sont divers : altération de la qualité de l'air ambiant que nous respirons, réchauffement de la planète par effet de serre, ou encore augmentation du rayonnement solaire par diminution de la couche d'ozone.

Au niveau régional, les polluants atmosphériques participent à la formation de pluies acides qui contribuent au dépérissement des forêts ainsi que la pollution des eaux de surfaces [1]. Et à la dégradation des sols. Elle participe également à la dégradation des bâtiments et à la corrosion des métaux.

La pollution à cette échelle ne connaît pas les frontières entre pays, elle est souvent désignée sous le nom de pollution transfrontalière.

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. La prévision du comportement à long terme d'ouvrages métalliques précisée l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de cette corrosion représente un challenge important notamment sur le plan économique et scientifique :

Sur le plan économique, toute augmentation de la durabilité des matériaux métalliques entraîne un gain financier important. Sur le plan scientifique, la prévision du comportement à long terme est un défi car la corrosion est une combinaison de multiples phénomènes d'origine physique, chimique et mécanique.

Différents traitements anticorrosion sont applicables à des installations et équipements industriels susceptibles de se corroder. Cependant, l'utilisation de plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection. Par ailleurs, nous nous proposons d'étudier un traitement anticorrosion par plasma d'oxygène dans cette étude.

Le plan du présent travail est le suivant :

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur la pollution atmosphérique, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur les pluies acides ainsi que leurs effets sur l'environnement.

Le deuxième chapitre présente l'étude de la corrosion et le comportement des trois métaux étudiés (fer, cuivre et aluminium) vis-à-vis de la corrosion dans différents milieux.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les méthodes expérimentales suivies durant notre étude.

Enfin le dernier chapitre est focalisé sur l'action de la corrosion sur les métaux étudiés dans de la pluie acide. Pour cela nous étudions l'influence de l'acidité de ces pluies sur les courbes de la perte de masse en fonction du temps d'immersion.

La caractérisation de la corrosion de ces trois métaux est effectuée par la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, l'analyse par EDS et la diffraction des rayons X et par les pluies acides afin de compléter cette étude et d'obtenir un aperçu sur les produits de corrosion sur leurs surfaces.

## **1. Généralités sur la pollution acide**

L'air est l'élément fondamental pour la vie. Il est le plus consommé par l'homme à savoir 14 kg d'air en moyenne par jour, contre 1,5 kg de nourriture et 2 kg d'eau. L'atmosphère joue également un rôle majeur vis à vis de la régulation des climats et le maintien des conditions de vie de la biosphère. Cependant la qualité de l'air n'a rien d'immuable dans le temps et dans l'espace car sa composition chimique résulte d'équilibres complexes entre des apports permanents de matière émis par des sources naturelles ou les activités humaines.

L'atmosphère terrestre concernée par les problèmes de la pollution s'étend jusqu'à 50 km d'altitude environ. Après la deuxième guerre mondiale, les pays industrialisés se sont trouvés confrontés à la pollution atmosphérique de proximité qui eut de graves conséquences sur la santé humaine.

Le terme de pollution acide a été utilisé pour la première fois en 1858 quant les effets de l'atmosphère sur les roches et les bâtiments ont été décrits en 1872, par le chimiste anglais Robert Angus Smith [2].

### **1.2. Pollution atmosphérique**

La pollution atmosphérique correspond à l'introduction dans l'atmosphère directement ou indirectement de substances ou d'énergie ayant une action nocive sur la santé humaine, sur les ressources hydriques, sur les ressources biologiques et les écosystèmes. Elle est susceptible de détériorer les biens matériels. La pollution acide désigne alors l'ensemble des retombées au sol de composés acides sous forme de dépôts acides (dits aérosols) provenant essentiellement d'émissions constituées de gaz, de poussières de produits divers issus de plusieurs provenances : industrie, chauffage, moteurs à combustion des véhicules d'automobile ; Les rejets du trafic routier jouent un rôle essentiel et sont mobilisés par la pluie elle-même lors de la chute et surtout au cours de son ruissellement.

#### **1.2.1. Polluants atmosphériques**

Les polluants atmosphériques émis par l'homme sont très variés et présents à l'état de gaz ou de fines particules dans l'air. Parmi les polluants directement émis dans l'air (qualifiés de polluants primaires) on trouve des composés du soufre, oxydes d'azote, composés organiques volatils, ammoniac, polluants organiques persistants et métaux lourds. Ils contribuent le plus à la pollution transfrontière et qui ont les effets les plus graves sur la santé et sur l'environnement. La durée de vie des polluants dans l'atmosphère est donc très variable et dépend de leurs propriétés physico-chimiques.

Les polluants autour de la goutte de la pluie :

Le nuage est entouré des gaz atmosphériques, qui peuvent modifier la composition chimique de la goutte. Une espèce chimique peut rester en phase gazeuse ou être absorbée dans la goutte d'eau. Cette répartition entre les deux phases obéit à la loi de Henry:

$$A_{(aq)} = H_A P_A \quad (1.1)$$

$A_{(aq)}$  est la concentration en phase aqueuse (en mol/L),

$P_A$  est la pression partielle de A en phase gazeuse (en atm),

$H_A$  est le coefficient de Henry pour le gaz considéré.

Certaines espèces chimiques retournent en phase gazeuse et ne pénètrent plus dans la goutte; d'autres, une fois qu'elles sont passées en phase liquide, restent dans la goutte à moins que celle-ci ne s'évapore complètement. Il est difficile de décrire ici la (micro)physique des nuages et des aérosols mais de faire leur lien directe à la pollution atmosphérique.

### 1.2.1. a. Aérosols

On appelle aérosols les particules liquides ou solides en suspension dans l'air. Ils transportent de l'eau qui se condense sur les particules, ces dernières grossissent pour former des nuages ou du brouillard.

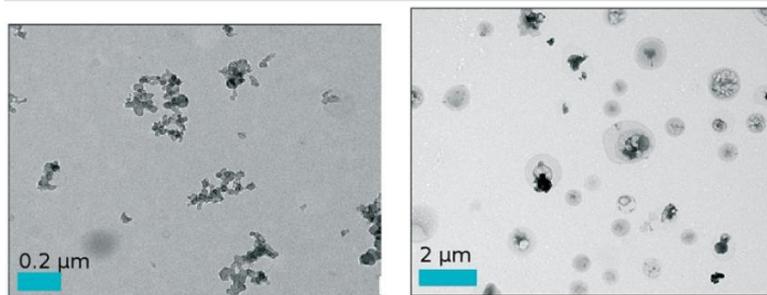


Figure 1.1 : Micrographie d'un aérosol urbain observé au microscope électronique [3]

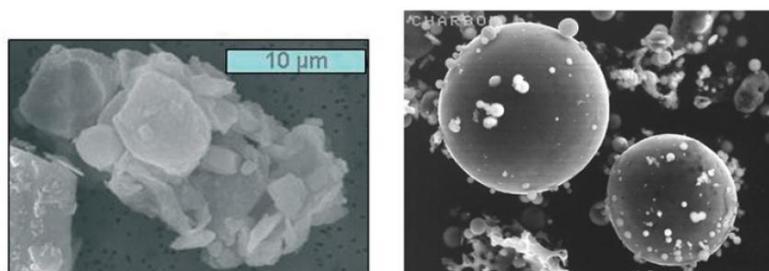


Figure 1.2 : Photo d'un aérosol minéral (à gauche), cendres volantes de charbon (à droite) obtenu par le microscope électronique à balayage [3]

➤ **Formation des aérosols**

A l'état normal, la matière atmosphérique comprend, en sus des gaz, des particules en suspension, sous forme liquide ou solide.

Après les rejets des effluents, il peut se former des particules par réaction chimique de la phase gazeuse. Ces réactions sont souvent des oxydations par les radicaux de l'atmosphère, comme indiqué dans la figure 1.3 :

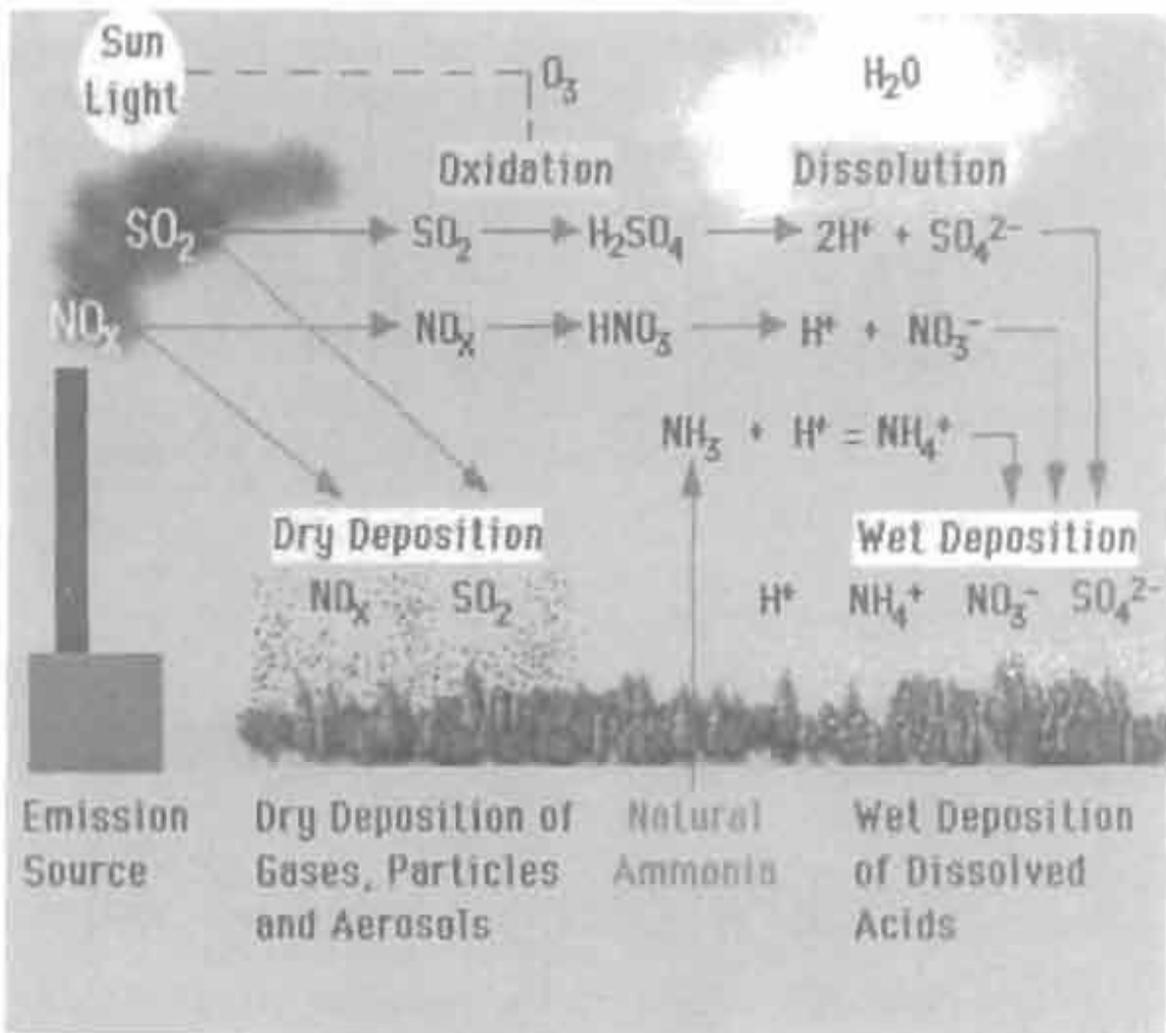


Figure 1.3 : Mécanismes des pluies acides [4]

**1.2.1.1. Polluants atmosphériques émis par le trafic routier**

Les polluants atmosphériques les plus influents sont le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  (caractéristique des atmosphères industrielles) et les ions chlorures (atmosphères maritimes et/ou industrielles). Les oxydes de soufre et d'azote sont les principaux précurseurs d'acides dans les précipitations provenant des moteurs d'automobile.

Le tableau 1.1 donne les principaux polluants émis par des moteurs à essences [5].

Tableau 1.1. Les polluants émis par des moteurs d'automobile à essences :

<i>Polluant émis</i>	<i>Moteur essence</i>
Oxyde de carbone	170 kg de CO <sub>2</sub> émis par m <sup>3</sup> de carburants brûlé pour un moteur consommant 10 litres/100km et 450 kg/m <sup>3</sup> pour un moteur consommant 15 litres/100km
Souffre SO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub>	2.5 kg de soufre par m <sup>3</sup> de gazole brûlé ; soit 2 kg par tonne de carburant brûlé
Particules Solides	1.4 kg/m <sup>3</sup>
Azote	L'azote contenu dans l'air et qui transite dans le moteur sans participer à la combustion conduit à la formation d'oxydes d'azote NO et NO <sub>2</sub>

Ces polluants qui constituent une fraction importante des gaz émis sont transformés partiellement en acide sulfurique et en acide nitrique par oxydation [6] et abaissent par conséquent, le pH de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. C'est le phénomène des pluies acides.

En raison du transport des polluants et du temps nécessaire aux processus de transformation chimique et de dépôt, les retombées acides peuvent toucher des zones très éloignées des sources d'émission, parfois au delà de 1000 km [7].

#### 1.2.1.2. Polluants par transport aérien

Dans des conditions idéales, la combustion du carburant conduirait à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de dioxyde de soufre uniquement. Parce qu'il est difficile dans des conditions réelles d'obtenir un mélange air-carburant homogène, la combustion produit également d'autres espèces chimiques, comme les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures imbrûlés, les suies et divers oxydes de soufre.

La figure suivante illustre les effets de ces polluants sur l'environnement.

#### ➤ Composition des aérosols

On distingue des aérosols inorganiques et organiques constitués essentiellement par :

- De l'eau liquide ;

• Des composés supposés inertes : partie minérale ou sable, suie ou carbone élémentaire et éventuellement des métaux lourds (comme le plomb et le cadmium) ;

➤ **Types d'aérosols [8] :** Il existe plusieurs types d'aérosols de pollution. ils sont subdivisés en deux types:

**a) Aérosol détritique**

Il contient des particules métalliques (fer, zinc, cuivre ....) émis directement sous formes solides.

**b) Aérosol de conversion**

Il résulte d'une condensation des vapeurs polluantes émises par les véhicules et les industries. Il est constitué principalement de matière organique et de sulfates formés par la conversion de  $\text{SO}_2$  gazeux en particules solides. Il est considéré comme une source principale de pollution.

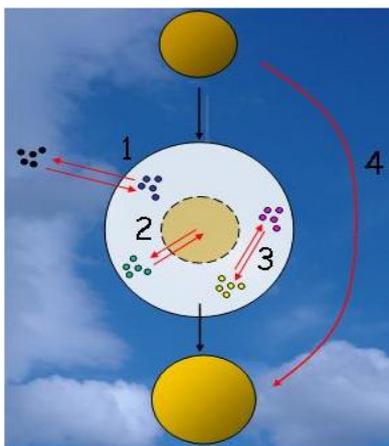
**1.3. Formation de la précipitation (eau de pluie)**

A l'origine de la formation d'une goutte de pluie, la présence de microparticules en suspension dans l'air est nécessaire pour créer un noyau de condensation. Dans les basses couches de l'atmosphère ces noyaux sont constitués d'impuretés solides d'origine naturelle (poussière terrigènes microscopiques, de grains de sable, cristaux de sels marins), ou anthropiques (chauffage, industrie, transport).

On considère à présent que la goutte d'eau contient des impuretés solides. Dans cette goutte d'eau, il peut y avoir une centaine de réactions chimiques différentes : les transferts de masse entre phase gazeuse et gouttes de nuage, sont des processus déterminants (par exemple, pour la formation du sulfate).

Le processus de formation d'une gouttelette nuageuse est représenté par la figure 1.4.

Plusieurs processus multiphasiques jouent un rôle-clé pour la qualité de l'air : les nuages sont de véritables réacteurs chimiques ; un nuage n'est pas un mélange inerte de gouttelettes d'eau liquides ou glacées et de particules. En effet, les particules qui permettent au nuage de se former,



appelées CCN (Cloud Condensation Nuclei) ont une nature chimique variable suivant leur origine (humaine ou naturelle) [3].

A l'intérieur de la gouttelette nuageuse, il peut y avoir quatre processus chimiques principaux qui sont:

1. Composition et taille du CCN peuvent changer après évaporation de la gouttelette ;

Figure 1.4 : Formation de la gouttelette nuageuse

2. Partie soluble de la particule initiale peut se dissoudre ;
3. Réactions chimiques aqueuses peuvent avoir lieu ;
4. Il existe des transferts entre la phase liquide et les gaz de l'atmosphère.

#### a) Cycle naturel de l'eau

Les gouttelettes d'eau se forment, donnent un nuage puis de la précipitation. Toute précipitation nécessite une condensation de la vapeur d'eau. Ceci est illustré par la figure 1.5.

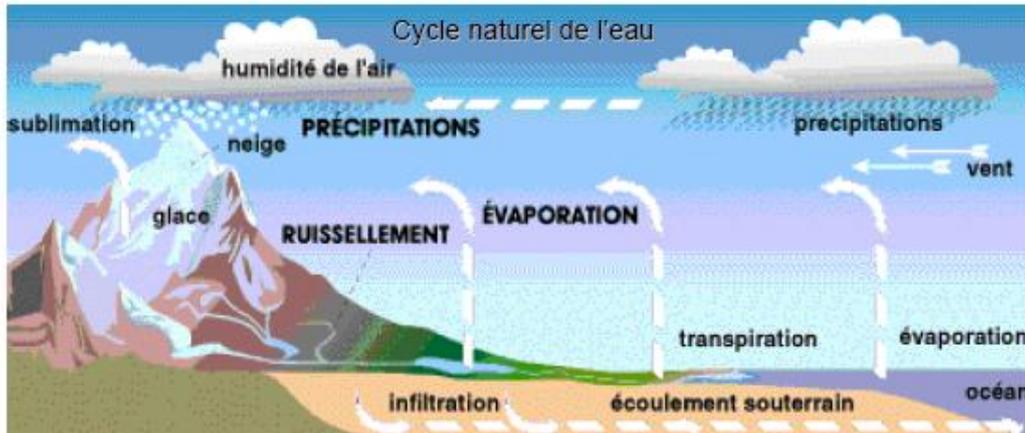


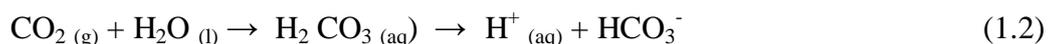
Figure 1.5 : Schéma illustrant le cycle de l'eau

#### b) Types de précipitations

Les précipitations peuvent tomber sous trois formes :

- Précipitation liquide (pluie, brume) ;
- Précipitation verglaçante (pluie et bruine verglaçante) ;
- Précipitation solide (neige, neige roulée, neige en grains, cristaux de glace, grésil et grêle) ;

Les effets de la pluie diffèrent selon le type d'atmosphère et sa fréquence : La présence de l'anhydride carbonique ( $\text{CO}_2$ ) dans l'air provoque une légère diminution du pH (5,6- 6) de l'eau de pluie dans l'équilibre (pas d'effet tampon) :



#### 1.4. Pluies acides

Les pluies acides modifient les équilibres chimiques des milieux récepteurs, en particulier lorsque ceux-ci sont déjà naturellement acides. Elles peuvent dissoudre partiellement les poussières atmosphériques chargées en éléments minéraux d'autant plus que l'acidité est plus forte. Ceux ci finissent par retomber sur le sol soit par précipitations atmosphériques, soit par dépôt direct.

### 1.4.1. Définition des pluies acides

La signification du terme « pluie acide » ou « dépôt acide », qui couvre la totalité des processus physique, chimique et biologique en cause dans les problèmes d'acidification a évolué graduellement avec le temps. Elle décrit depuis toutes les formes de précipitations météorologiques acides (pluie, neige, brumes, brouillards, grêle, rosée, smogs et aérosols, etc.), qui dégradent voire détruisent des écosystèmes et/ou certains bâtiments anciens fragiles.

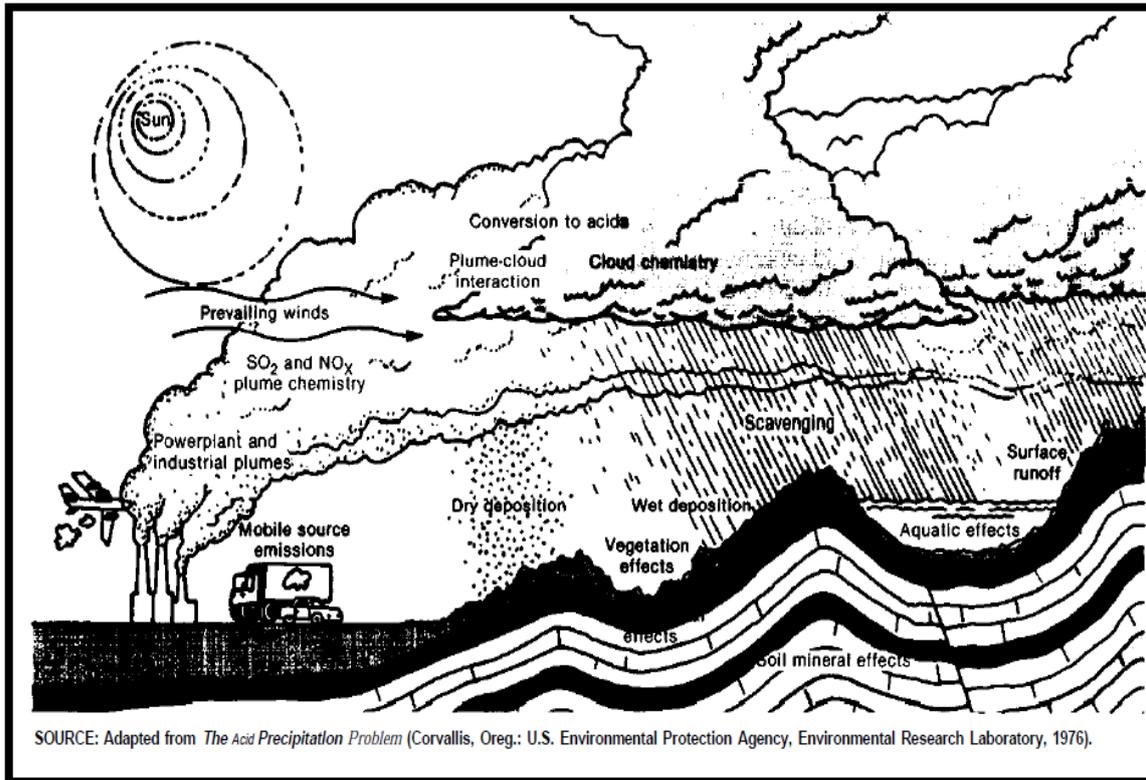


Figure 1.6 : Processus et effets sur l'environnement de dépôt acide [9].

### 1.4.2. Historique des pluies acides

La pluie acide a été d'abord mentionnée par le pharmacien Ducros en 1845. Cependant, c'était Robert Angus Smith (1872) qui a entrepris la première fois des études détaillées sur les pluies acides et a décrit plusieurs de ses effets potentiellement nocifs.

La pollution sulfurique ne fut jamais aussi intense que le 5 décembre 1952 à Londres, date à laquelle il fallut arrêter les transports publics et fermer les aéroports pour quatre jours. Il a été constaté 4075 décès supplémentaires par rapport à la moyenne de la mortalité (c'est le célèbre London smog) [5].

### 1.4.3. Polluant principal des pluies acides

L'anion principal de pollution acide est le sulfate qui s'associe le plus souvent à l'ammonium (NH<sub>4</sub>). Ce dernier joue un rôle particulier dans la chimie des dépôts atmosphériques, qui participe

à la neutralisation du  $\text{SO}_2$  dans l'eau (effet tampon) à 80% seulement, ce qui va accroître son oxydation en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [8,10], donnant les sels de neutralités  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , et  $\text{HNO}_3$  par des particules terrigènes riches en  $\text{CaCO}_3$ .

### Sources d'émission de $\text{SO}_2$

On distingue deux types de sources :

#### a) Source naturelles [8]

Le soufre naturel provient de trois sources :

- L'activité volcanique sous formes de  $\text{SO}_2$
- Le pétilllement marin : les émissions marines sont constituées principalement de  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### b) Sources anthropiques

Ce gaz résulte essentiellement de la combustion de matières fossiles contenant du soufre tels que le charbon (60%) et les fiouls lourds, le raffinage du pétrole (30%) et 10% par les autres sources ; et de procédés industriels tels que la fabrication de l'acide sulfurique et des plastiques, Globalement, on peut considérer que la production d'énergie thermique est la principale activité responsable des émissions de dioxyde de soufre dans l'atmosphère.

Sur le plan national, l'étude de H. Ali-Khodja et al [11], explique les émissions du  $\text{SO}_2$  dans l'air par l'usine de la fabrication de l'acide sulfurique en Algérie, le gaz résiduel laissant la colonne d'absorption contient principalement l'anhydride sulfureux non réagi, le trioxyde de soufre non absorbé, et la brume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce dernier est principalement formé quand l'humidité restant dans les gaz de processus combine avec du trioxyde de soufre après le convertisseur, et quand la température descend au-dessous du point de condensation du trioxyde de soufre. Une brume fine de l'acide sulfurique est alors formée, qui est enlevée avant que les gaz d'échappement passent à l'atmosphère. Un acide antibrouillard est employé pour rassembler les baisses liquides fines. Cependant, le  $\text{SO}_2$  restant après l'absorbeur est déchargé par l'intermédiaire d'une pile à l'atmosphère.

Afin d'estimer les flux de  $\text{SO}_2$  émis, des facteurs d'émission sont calculés à partir du pourcentage de soufre contenu dans le combustible (gramme de S par kg de combustible). A titre d'exemple, le charbon a un facteur d'émission de 48 ce qui signifie qu'il émet 48g de soufre, donc 96g de  $\text{SO}_2$  par kg de charbon brûlé.

Le tableau 1.2 donne le flux de  $\text{SO}_2$  émis par différents types de combustibles.

Tableau 1.2 : Flux de SO<sub>2</sub> émis pour chaque type de combustibles [8].

Combustible	facteur d'émission g/kg	flux de soufre T/an
Charbon	48	44
Lignite	36	17
Coke	5.4	1.7
Raffinage	2.0	3.7
Essence	0.7	0.8
Avion	1.0	0.1
Fioul	36	23
Cuivre	20	9.5

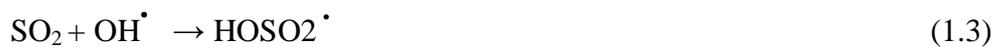
**Mécanisme d'oxydation de sulfate :**

Les sulfates composées à partir de SO<sub>2</sub> d'origine anthropique sont appelés « non sea sulfates » (NSS) [8].

Le principal mécanisme de son oxydation est la réaction faisant intervenir le radical hydroxyde OH<sup>•</sup> [12].

Le mécanisme présenté ci-dessous reste cependant une modélisation simplifiée de ce processus :

a) **En phase gazeuse [13] :**



La durée de vie de SO<sub>2</sub> basée sur la réaction avec le radical OH<sup>•</sup> Est estimée à environ 1 semaine. D'après les estimations de Calvet et al [14]., le taux d'oxydation du SO<sub>2</sub> par ce processus varie de 0,7% h<sup>-1</sup> pendant l'été à 0,12% h<sup>-1</sup> en hiver.

Après sa formation les espèces acidifiantes particulières peuvent retomber au sol par dépôt sec. Mais, le plus souvent, les gaz sont dissous dans les gouttes d'eau et les réactions se produisent directement en phase liquide. Ces retombées sont dites humides et constituent les pluies acides. [13].

b) **En phase liquide:**





D'autres polluants peuvent contribuer aux pluies acides, notamment l'acide chlorhydrique émis par incinération de certains déchets plastiques, ou l'ammoniac des activités agricoles.

#### 1.4.4. Effets environnementaux des pluies acides

Les effets de la pollution de l'air s'observent à différents niveaux : à l'échelle locale, régionale et à l'échelle planétaire. Ces effets sont variés : altération de la qualité de l'air ambiant que nous respirons, dégradation des sols par les pluies acides, réchauffement de la planète par effet de serre, ou encore augmentation du rayonnement solaire par diminution de la couche d'ozone.

On distingue des effets directs, indirects et même sur la santé :

##### a) Effets directs

Les effets directs de l'acidité sur les écosystèmes étaient déjà identifiés depuis 1854. Ils diffèrent selon le type d'atmosphère et sa fréquence :

☞ Les œuvres de la nature subissent tout autant des dégâts catastrophiques. La flore touchée directement par les pluies acides, devient vulnérable aux maladies qui peuvent même mener les végétaux à la mort.

☞ Contamination des sols par une acidité accrue ce qui prive les végétaux de leur sources nutritives.

☞ Drainage des sols par les pluies d'un bassin hydrologique. Des métaux sont rejetés dans les lacs et les ruisseaux qui font partie de ce bassin.

☞ Des dommages affectant la qualité des eaux de surface, l'acidification des lacs et des ruisseaux entraîne une augmentation des métaux en particulier l'aluminium dissous provenant de l'altération des minéraux **[[15-16].**

☞ Des atteintes à la faune et la flore aquatique, des carences nutritives engendrant des chutes de rendement et des lésions visibles chez les végétaux, ainsi que des jaunissements et la défoliation des arbres **[17].**

☞ Les pluies acides peuvent aussi endommager les bâtiments et les autres œuvres humaines (monuments historiques et statues se désintégrant d'année en année) **[18-19].**

☞ Les travaux **[20-21]** ont montré le rôle primordial de la position des matériaux étudiés (verre, pierre, métaux et polymères) vis-à-vis de la pluie.

✍ A coté de la corrosion des matériaux, une autre forme d'impact de la pollution atmosphérique sur le cadre bâti est constituée par le phénomène de salissure de la surface des matériaux du fait des dépôts de particules fines, notamment les particules émises par les moteurs diesel.

### **b) Effets indirect**

Les réactions en chaîne s'amplifieront: les animaux pourraient être contaminés à leur tour, indirectement, en se nourrissant de la flore atteinte et en s'abreuvant dans les cours d'eau. Même les lacs et les rivières, ayant un pH élevé en acidité, rendent invivables les espaces marins pour les poissons. C'est toute la chaîne alimentaire qui est contaminée.

### **c) Effets sur la santé**

Les polluants à l'origine des pluies acides sont nocifs pour la santé humaine. Dans l'atmosphère, ils se joignent à d'autres produits chimiques pour produire du smog, qui peut irriter les poumons et rendre la respiration difficile, surtout chez les personnes atteintes d'asthme, de bronchite ou d'autres affections respiratoires. De fines particules, qui contiennent du sulfate dérivé du  $\text{SO}_2$ , sont jugées particulièrement délétères pour les poumons.

Le diagramme suivant récapitule les étapes d'impact des pluies acides sur la faune et la flore :

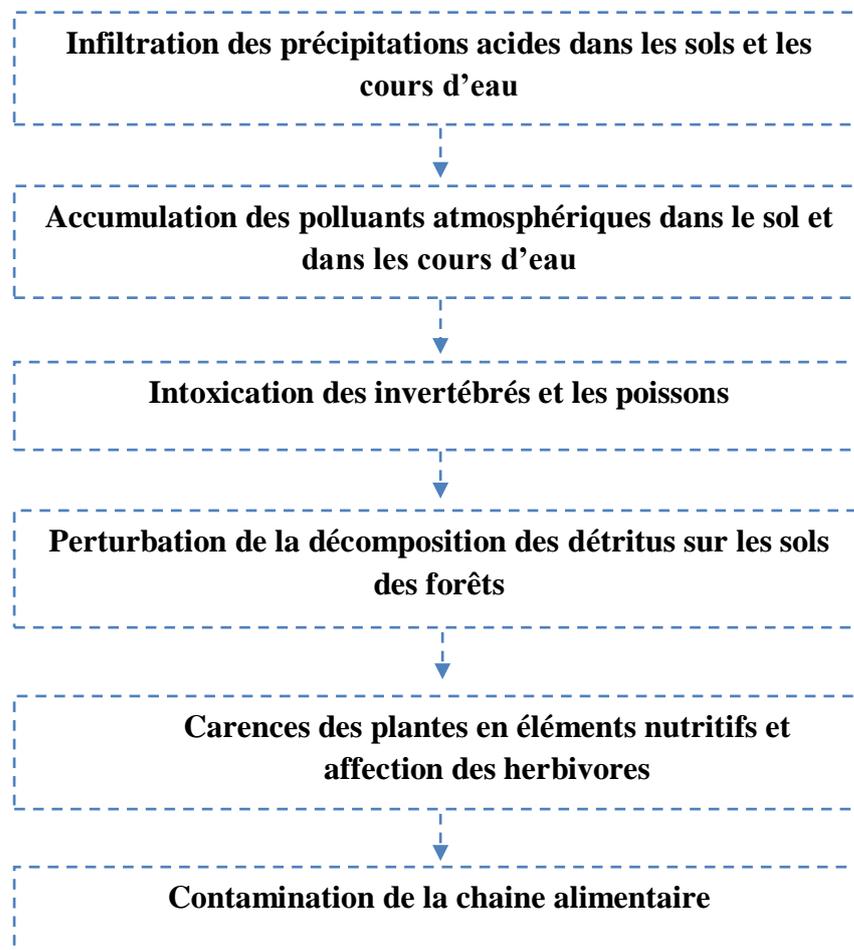


Figure 1.7 : Diagramme regroupant l'impact des pluies acides sur la chaîne alimentaire

### 1.4.5. Mesures prises pour lutter contre les pluies acides [22]

Certaines mesures prises pour atténuer les effets des smogs urbains, comme le déplacement des industries à l'extérieur des villes et surtout l'élévation des cheminées d'usine, ont contribué paradoxalement à généraliser les problèmes de la pollution atmosphérique, parmi lesquels le phénomène de pluies acides, en élargissant les zones géographiques soumises aux sources d'émissions.

En Europe, Le 15 juin 1980, la Communauté Economique Européenne (CEE) signe la convention de l'ONU (Organisation des Nations Unies) sur les pollutions transfrontalières en vue d'une diminution des émissions polluantes. Les industriels commencent alors à filtrer leurs rejets dans l'atmosphère, l'essence sans plomb est de rigueur, et la commercialisation des pots catalytiques est lancée.

✍ **En 1985** : Protocole d'Helsinki relatif à la réduction de l'émission de dioxyde de soufre d'au moins 30%. Une nette diminution est remarquée, une baisse d'émission de 50% par rapport à 1980.

✍ **En 1994** : Protocole d'Oslo, là aussi relatif à la diminution du dioxyde de soufre.

✍ **En 1999** : Protocole relatif a la réduction des émissions de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>.

Aux états unis, le premier programme, nommé Acid Precipitation Act, a été créé en 1980 et consiste à mener une étude sur les pluies acides. La première étape est une indentification des causes et des sources des pluies acides, puis une évaluation des effets environnementaux et économiques des pluies acides, enfin, en fonction des résultats obtenus sur les recherches, il faudra envisager des actions pour limiter voire éliminer les sources des pluies acides.

Le deuxième programme est lui nommé Air Clean Act. Créé en 1982, ce programme consiste à fixer une limite pour chaque entreprise qui rejette du SO<sub>2</sub> ou du NO<sub>x</sub>, toute entreprise rejetant plus qu'indiqué dans l'accord sera sanctionnée financièrement. La deuxième loi consiste à réduire de 10% par an les émissions pendant trois ans.

Outre les gouvernements, les industriels entreprennent également des techniques pour diminuer leurs rejets.

Il existe deux procédés pour éliminer le soufre des combustibles fossiles :

✍ Avant combustion : Le procédé est appelé « combustion sur lit fluidisé ». Il consiste à brûler le combustible sur un lit de granulés fluidisés par une circulation d'air, à une température limitée à 850°C, et à injecter dans le foyer de combustion de la chaux vive CaO ou du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, ce qui permet de fixer de 80 à 90 % du soufre contenu dans le combustible.

✍ Après combustion : Le procédé consiste à réduire les émissions de dioxyde de soufre par neutralisation chimique en fixant les rejets sous forme de boues de sulfites ou sulfates, ce qui permet d'éliminer jusqu'à 90 % du soufre.

## 2. Généralités sur la corrosion

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, de gonflement ou de vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de la corrosion.

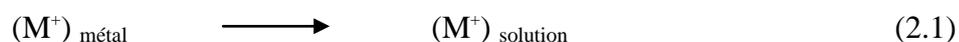
Le terme corrosion vient du mot latin corroder, qui signifie ronger. La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère et hautes températures).

Economiquement, l'importance de l'étude de corrosion est double. La première concerne la réduction des pertes de matériels et la seconde concerne la conservation des ressources. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de la chimie et de la physique (physico-chimie).

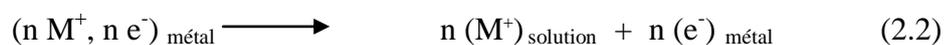
La corrosion est un problème industriel important, parce qu'elle est à l'origine d'accidents (rupture d'une pièce). Par ailleurs, il représente un coût important (on estime que pour chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues dans le monde, ce qui représente un coût annuel de 2% du produit brut mondial).

### 2.1. Mécanisme de la corrosion

La corrosion correspond à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution correspondant à une oxydation, elle se traduit donc par le passage d'ions métalliques en solution:



Ou bien



L'ion initialement formé est ainsi monovalent dans le cas du cuivre, divalent dans le cas du fer, du nickel, trivalent dans le cas de l'aluminium, du titane et du chrome.

L'étude des phénomènes de corrosion implique la connaissance des équilibres chimiques et cinétiques mis en jeu par ces réactions.

## **2.2. Types de corrosion**

### **2.2.1. Corrosion aqueuse**

L'eau est un solvant qui contient de nombreuses espèces ioniques dissoutes. Les charges se déplacent par diffusion sous l'effet de gradients (concentrations des espèces, températures, potentiel, pH...) ou par convection. L'adsorption des ions solvates à l'interface métal/solution ou oxyde/solution forme une double ou triple couche électriquement neutre, grâce à la mobilité des électrons du métal.

La corrosion en phase aqueuse fait intervenir au moins les quatre 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.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend, des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ; des ions positifs (cations) ou négatifs (anions). La mobilité de ces ions confère à l'eau sa conductibilité électrique.

Les surfaces des métaux exposés en un endroit où la pluie ne peut laver la surface, peuvent se corroder plus rapidement que les échantillons totalement lessivés (évacuation des polluants), [23] mais elle peut tout aussi bien accélérer la corrosion, comme c'est le cas des pluies acides.

La figure (2.1) illustre le phénomène de la corrosion sur les installations ferreuses.



Figure 2.1 : Corrosion d'un wagon par l'action des pluies [18].

### 2.2.2. Corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique des métaux est similaire à la corrosion aqueuse, elle résulte de l'action du dioxygène de l'air, et éventuellement de l'eau (condensation de l'humidité, pluie, projections). La plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air. Lorsqu'un film liquide se forme et disparaît de manière cyclique à la surface d'un objet métallique, on observe un processus de corrosion atmosphérique.

La corrosion atmosphérique est l'interaction entre le milieu ambiant et un matériau métallique exposé à cet environnement. Les matériaux les plus concernés par cette corrosion sont l'acier, le zinc, le cuivre et l'aluminium.

Ce type de corrosion dépend essentiellement du milieu d'exposition, c'est-à-dire des conditions climatiques, humidité et température, et de la teneur en polluants.

### 2.2.3. Corrosivité de l'atmosphère

La corrosivité d'une atmosphère est mesurée par deux méthodes : la mesure de polluants (chlorure ou produits soufrés) qui nécessite un temps minimum de trente jours, et la mesure de la vitesse de corrosion qui demande une année. Les trois secteurs les plus touchés par la corrosion atmosphérique, sont le bâtiment (et les installations), les transports et l'électronique, nécessitent des opérations d'entretien, de protection ou de restauration, parfois délicates à mettre en œuvre, et généralement onéreuses. Le tableau 2.1 donne la corrosivité des métaux pour différentes atmosphères.

Tableau 2.1 : Comparaison entre les vitesses de corrosion des métaux pour différentes atmosphères [24].

Type d'atmosphère	Fer ou acier peu allié	Cuivre	Aluminium
rural	4 à 65	0,5	0,0 à 0,1
Urbain	23 à 71	1à2	1
Industriel	26 à 175	<2,5	-
marin	16 à 104	1	0,4 à 0,6

#### 2.2.4. Classification de la corrosion atmosphérique

On distingue :

- La corrosion électrochimique ;
- La corrosion chimique ;
- La corrosion sèche.

En réalité, la différence essentielle entre ces types est la présence ou non d'un milieu conducteur. Le premier cas correspond à la corrosion électrochimique et dans le second cas, lorsque le milieu agressif est liquide, on parlera de corrosion chimique. Quand il s'agit d'un gaz, ce phénomène est connu sous le nom de corrosion sèche.

##### a\ Corrosion sèche : [23, 25]

Il s'agit d'une réaction chimique d'oxydoréduction entre le métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>...), avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux. Elle s'appuie sur la stabilité thermodynamique de ces oxydes formés.

##### b\ Corrosion humide :

Il s'agit là encore d'une réaction d'oxydoréduction, mais avec des échanges d'électrons (à travers le métal) et d'ions (à travers un liquide polaire, généralement une solution aqueuse, jouant le rôle d'électrolyte). Elle est provoquée par les eaux naturelles par la présence du dioxygène dissous.

Seuls les métaux dits nobles résistent à cette corrosion (leur potentiel standard d'oxydoréduction est supérieur à celui du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O).

### 2.3. Les formes de corrosion

Lorsqu'un métal se corrode il se trouve hors de l'équilibre thermodynamique : il échange de la matière et de l'énergie avec son environnement. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles : un état actif et un état passif.

#### a) Corrosion par piqûres

La corrosion localisée par piqûres est liée aux attaques très localisées d'hétérogénéité qui aboutissent à la détérioration de la couche passivante protégeant le matériau. Ce processus de détérioration du matériau conduit généralement à un phénomène de corrosion généralisée. Elle se présente sous forme de petits cratères de taille plus ou moins importante et en nombre plus ou moins important sur la surface. Elle provoque des perforations en peu de temps, avec une faible consommation de métal (pas de perte d'épaisseur).

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface du métal, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. Le processus de la piqûration d'un métal fait intervenir une phase d'initiation, propagation et de repassivation des piqûres ; une rupture locale de la couche passive est observée lorsqu'aucune autoréparation de cette rupture ne se produit la propagation d'une piqûre peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique.

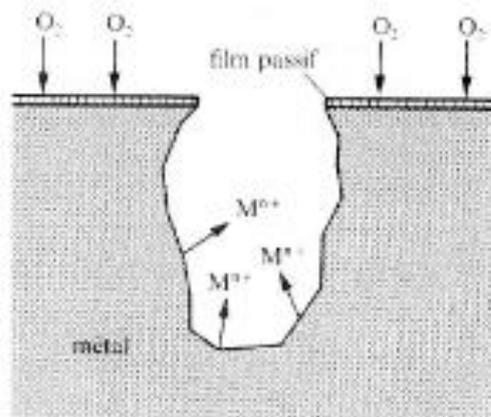


Figure 2.2 : corrosion par piqûres réactions anodiques et cathodiques [23].

Cette figure représente schématiquement le mécanisme de corrosion par piqûre. En présence d'oxygène ou d'un autre oxydant, une pile de corrosion se forme entre la surface extérieure, passive et cathodique, et l'intérieur de la piqûre, actif et anodique. La corrosion peut devenir très rapide à l'intérieur de la piqûre. Bien qu'une petite quantité de métal se dissolve, les cavités ainsi créées deviennent profondes.

Elle correspond à une attaque limitée à des zones de très petite surface (environ  $1 \text{ mm}^2$ ), mais pouvant être assez profonde. La corrosion par piqûres affecte les métaux passifs [26, 27], protégés par un mince film d'oxyde, et qu'elle est induite par des anions spécifiques, en particulier les chlorures [28]. Elle forme des cavités dont la dimension typique est de quelques dizaines de micromètres [29]. Différents critères sont utilisés pour évaluer la susceptibilité à la corrosion par piqûres des matériaux.

#### **b\ Corrosion généralisée**

La corrosion est dite généralisée lorsqu'elle progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface du métal exposée au milieu agressif; toute la surface du métal est alors active pour la dissolution. Cette corrosion est dite uniforme et entraîne la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée.

Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [25]. Elle se rencontre le plus fréquemment lorsqu'un métal est en contact avec des acides tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.

#### **c\ Corrosion-érosion**

Les matériaux métalliques sont les plus fréquemment en contact avec un fluide en mouvement. C'est le cas des structures portuaires, des échangeurs thermiques, des pompes, des turbines et des hélices par exemple. Le flux de l'électrolyte a en général un effet négatif, l'augmentation des phénomènes de transport accélérant la corrosion. Il vient en outre s'ajouter à la dégradation physico-chimique des dommages mécaniques résultant de l'effet hydrodynamique et l'on désigne par corrosion-érosion le phénomène correspondant. On distingue également la corrosion-abrasion, où l'endommagement mécanique est dû à la présence de particules en suspension et la corrosion-cavitation où il résulte de l'implosion de bulles de gaz sur la surface [25, 26].

A l'inverse, une eau stagnante peut s'avérer plus agressive qu'une eau circulant à une vitesse modérée. On est ainsi amenés à définir, pour un matériau donné, des vitesses limites minimale et maximale de circulation d'eau.

#### d\ Corrosion microbienne des métaux

La corrosion bactérienne est définie comme étant la corrosion associée à l'action de micro-organismes présents dans le système de corrosion [27].

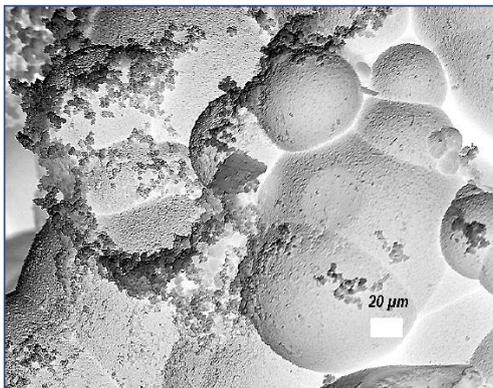


Figure 2.3 : Micrographie électronique du biofilm sur la surface de l'acier [28].

Le rôle des microbes dans la corrosion des métaux est dû à l'activité chimique mise en jeu (métabolisme) dans la croissance et la reproduction microbienne [29], qui consiste à la formation d'un biofilm d'aspect gélatineux sur la surface métallique [30].

Les bactéries produisent de l'acide sulfurique ou de l'acide sulfhydrique ( $H_2S$ ) ; d'autres produisent des sels ferriques concentrés ; d'autres enfin produisent ou consomment des nitrates ou des nitrites, etc. Par voie microbiologique, elles peuvent donc tout autant produire des agents corrosifs que consommer des composés favorables (inhibiteurs de corrosion, agents passivants).

La corrosion bactérienne atteint tout type de matériaux : métaux, alliages, polymères, bétons, pierres, verres.

#### 2.4. Mesures des effets de la corrosion

Les effets de la corrosion se traduisent par une modification de l'état de surface et une perte de métal de la surface en contact avec le milieu électrolytique, ils se mesurent en perte d'épaisseur et s'évaluent visuellement par des états de surfaces dégradés pouvant aller jusqu'à la perforation du tuyau ou d'installation.

### 3. Les métaux et leurs comportement vis-à-vis la corrosion :

#### 3.1. Propriétés physiques des métaux :

Les premiers matériaux métalliques furent vraisemblablement l'or, l'argent et le cuivre, parce qu'ils existent à l'état natif. Le fer et ses alliages, ainsi que ceux de cuivre, dont le

bronze, furent utilisés beaucoup plus tardivement, car ils nécessitaient un traitement du minerai malgré que celui-ci soit malléable et facile à travailler. Il permet notamment d'obtenir des produits plats et minces [31].

Le traitement des minerais fut une étape capitale de l'évolution des civilisations. En effet, la plupart des métaux n'existent qu'à l'état combiné (oxydes, carbonates...), et ils ont naturellement tendance à retourner à cet état du fait des processus de corrosion.

Les potentiels d'oxydoréduction standard  $E^\circ$  des principaux métaux sont présentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Potentiels d'équilibre standards mesurés par rapport à l'électrode à l'hydrogène

<i>Element</i>	<i>potentiel (volts)</i>
Sodium	-2,7
Magnésium	-2,3
Aluminium	-1,7
Zinc	-0,8
Chrome	-0,7
Fer	-0,4
Nickel	-0,3
Etain	-0,1
Plomb	-0,1
Hydrogène	0
Cuivre	+0,3
Argent	+0,8
Platine	+1,2
Or	+1,4

Lorsqu'un métal est immergé dans l'eau (et plus généralement lorsqu'il est en contact avec de l'humidité), les atomes présents à la surface s'ionisent. Des ions peuvent se détacher de la surface du métal dans l'eau, entraînant une perte de poids.

Qui dit ionisation des atomes dit création d'électrons libres, et qui dit électrons, dit courant électrique. Autrement dit, plus le métal se corrode, plus il s'écoule de courant entre deux électrodes placées sur la structure corrodée. L'efficacité avec laquelle les atomes présents à la surface du métal s'ionisent et se détachent a son importance sur le courant observé.

Lorsqu'un métal se corrode, les ions présents à la surface sont chargés positivement. Ils attirent les ions négatifs de l'électrolyte, formant une couche mobile diffuse proche de la surface du métal. Cette couche est maintenue à l'écart de la surface par l'excédent d'électrons à l'intérieur du métal. La couche fixe d'ions positifs à la surface du métal et la couche mobile d'ions (principalement négatifs) proche de cette dernière constituent une sorte de condensateur électrolytique, appelé condensateur de couche double. Ainsi, dans un système de corrosion simple, la double couche se comporte comme un circuit électrique.

### **3.2. Comportement de métaux étudiés vis-à-vis la corrosion :**

#### **3.2.1. Fer :**

##### **3.2.1.1. Généralités sur le fer**

Le phénomène de la corrosion pose de graves problèmes tant sur le plan économique qu'industriel; le cas du fer est assez significatif, il s'agit en effet du métal le plus utilisé dans l'industrie sous forme de fontes ou d'aciers. A part les aciers spéciaux, dit inoxydables, tous les composés du fer se corrodent.

Le fer représente 4,7% en masse de la croûte terrestre. Les principaux minerais sont l'hématite  $Fe_2O_3$ , la limonite  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ , la sidérite  $Fe_2CO_3$ . Il se trouve dans le sol sous plusieurs formes soit sous forme d'oxyde ferreux  $FeO$  de couleur gris vert ou gris bleuté, d'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  et de sulfure de fer  $FeS$ ...etc. Ces formes sont toutes solubles.

En plus de son intérêt technologique, le fer est nécessaire à toute vie humaine et animale, notamment en assurant le transport de l'oxygène dans le sang sous forme de myoglobine et d'hémoglobine. On le trouve aussi dans les cytochromes qui transportent les électrons dans les chaînes respiratoires et dans certaines enzymes. Dans un être humain de 60 kilogrammes, on trouve environ 4 grammes de fer, dont 2,5 grammes correspondent à l'hémoglobine. Une déficience en fer provoque des anémies, tandis qu'un excès de fer provoque des maladies du foie et des reins. L'hémoglobine a une structure complexe constituée de quatre chaînes protéiniques et de quatre hèmes. Ce site est susceptible de fixer de manière réversible

l'oxygène. Sa fonction de transporteur d'oxygène peut être altérée dans certaines conditions pathologiques. Par exemple, l'affinité de cette molécule pour le monoxyde de carbone est plus grande que pour O<sub>2</sub>, d'où la gravité des intoxications à CO.

### 3.2.2. Propriétés physiques du fer

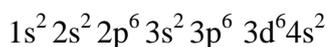
Les principales propriétés physiques du fer sont représentées sur le tableau suivant

Tableau 2.3 : propriétés physique du fer

<i>Propriété</i>	<i>Unité</i>	<i>Fe</i>
<b>Masse atomique</b>	g mole <sup>-1</sup>	55,84
<b>Réseau cristallin</b>		Cubique centré
<b>Densité</b>	g cm <sup>-3</sup>	7,87
<b>Module de Young</b>	MPa	210×10 <sup>3</sup>
<b>Coefficient de dilatation</b>	K <sup>-1</sup>	12×10 <sup>-6</sup>
<b>Rp0,2</b>	MPa	100
<b>Rm</b>	MPa	200
<b>Chaleur spécifique</b>	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	460
<b>Chaleur de fusion (chaleur latente de fusion)</b>	J g <sup>-1</sup>	272
<b>Température de fusion des oxydes</b>	°C	1400 / 1455 / 1600
<b>Température de fusion</b>	°C	1536
<b>Conductivité thermique</b>	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	75
<b>Conductivité électrique</b>	m <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup>	10×10 <sup>6</sup> FeO / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Oxydes</b>		

### 3.2.3. Configuration électronique

Le fer est un métal de transition. Sa configuration est la suivante :



Les orbitales d sont environ à moitié remplis.

### 3.2.4. Propriétés atomiques

Le rayon métallique vaut 0,126 nm ; le rayon ionique de  $Fe^{2+}$  vaut 0,076 nm, celui de  $Fe^{3+}$  vaut 0,067 nm.

$$E^{\circ}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44V$$

$$E^{\circ}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = +0,77 V$$

La magnétite est l'exemple typique de composé ferrimagnétique.

### 3.2.5. Structure du métal

Les variétés allotropiques du fer et leurs structures correspondantes sont présentées comme suit :

	$Fe\ \alpha \xrightarrow{906^{\circ}C} Fe\ \gamma \xrightarrow{1401^{\circ}C} Fe\ \delta \xrightarrow{1539^{\circ}C} Fe\ \text{liquide}$
Structure	Cubique I                      c.f.c                      Cubique I
$a\ (A^{\circ})$	2,86                                  3,65                                  2,93
$r_M\ (A^{\circ})$	1,24                                  1,29                                  1,27

La figure suivante représente le diagramme de phase du système fer-carbone :

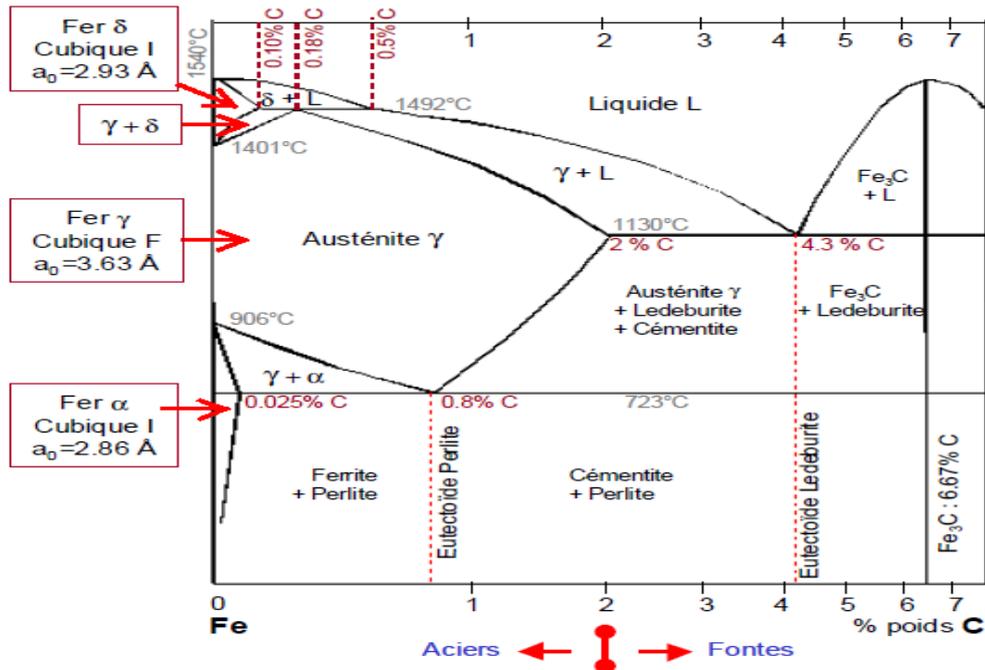


Figure 2.4 : Diagramme de phase du système fer- carbone (en %poids)

## 3. 3. Corrosion du fer

### 3.3.1. Mécanisme de corrosion du fer

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux (solution qui contient des cations et anions) d'un métal  $M$  de valence  $z$  qui se corrodé, est le siège de deux réactions simultanées :

- la réaction anodique d'oxydation qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons.
- la réaction cathodique de réduction d'un oxydant dissout dans la solution.

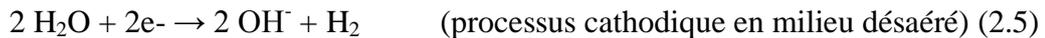
Pour le fer, il s'agit de la réduction de l'ion métallique  $Fe^{3+}$  en ion métallique  $Fe^{2+}$  de valence inférieure.

Les réactions qui peuvent se produire dans les conditions normales sont les suivantes :

- Dissolution du fer à l'anode : en présence d'eau, le métal est donc thermodynamiquement instable et se corrodé :



- Décomposition de l'eau à la cathode : (processus cathodique, réaction de réduction, en milieu aéré)



- Migration des ions  $OH^{-}$  à l'anode :



La figure suivante illustre le phénomène de la formation de la rouille.

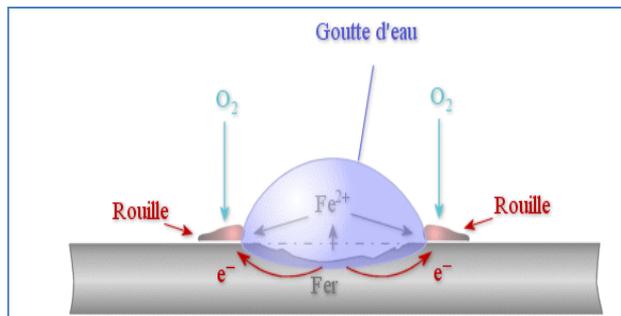


Figure 2.5 : Illustration du phénomène de la corrosion du fer

### 3.3.2. Etude de la cinétique de la corrosion

Une estimation globale de la vitesse de corrosion, pour des échantillons archéologiques, a été effectuée par Johnson et al [32]. Ces auteurs ont répertorié 44 échantillons à base de fer, dont les conditions d'enfouissement sont diverses et souvent mal connues. Malgré la diversité de l'origine des objets et des conditions d'environnement, la plupart de ceux-ci se sont corrodés avec une vitesse comprise entre 0,1 et 10 mm par millénaire. Le grand nombre d'objets confère une valeur statistique à cette estimation.

Les vitesses de corrosion les plus élevées correspondent à des environnements très oxydants (présence d'air ou d'oxygène dans l'eau ou le sol), parfois aggravés par la présence de chlorures.

La figure (2.5) met en évidence l'importance de la pollution due au SO<sub>2</sub>. Ce graphique représente la masse de l'acier corrodée en fonction de la durée de l'exposition à différents atmosphères.

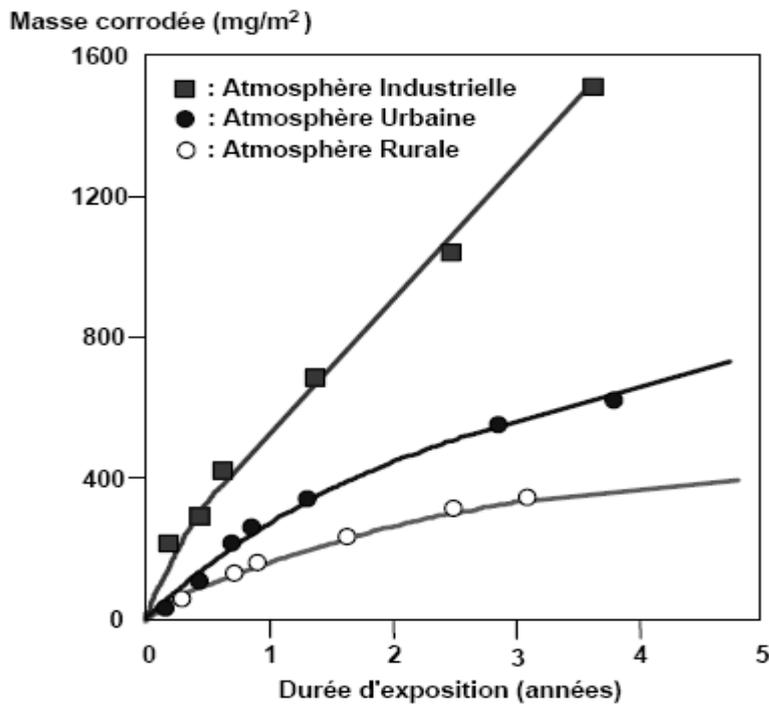


Figure 2.6. Variation de la vitesse de corrosion dans différentes atmosphères [33-34].

### 3.3. 3. Produits de corrosion

Sous l'action conjuguée du dioxygène de l'air, de l'humidité, des impuretés du métal et des substances polluantes de l'atmosphère, l'acier et les métaux ferreux en général se recouvrent d'une couche poreuse de couleur rouge-brun appelée rouille. Cette dernière n'est rien d'autre qu'une réaction d'oxydoréduction, dont les conséquences sont importantes :

- Fragilisation des structures exposées à l'eau et à l'air ;
- Surconsommation de la production de fer et d'acier : on estime que plus de 15% de la production d'acier ne sert qu'au remplacement de pièces endommagées par la rouille ;
- Nécessité de se prémunir par des méthodes actives ou passives dont les conséquences en termes de cout et d'impact sur l'environnement ne sont pas négligeable.

A température ordinaire, les seuls oxydes de fer stables sont l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La réduction de cette dernière au dessus de 1171K fait d'abord apparaître un oxyde de fer, elle se poursuit sans qu'il n'y ait ni de modification de phase, ni de modification de maille, jusqu'à ce que cet oxyde ait la composition  $\text{Fe}_{24}\text{O}_{25}$ . Puis elle fait apparaître du fer pur, sans qu'il n'y ait jamais apparition de  $\text{FeO}$  stœchiométrique.

D'autre part, des éléments en provenance du fer, vont être associés à des molécules provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons  $\text{H}^+$ , de manière à équilibrer la présence des cations métalliques donnent naissance à des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ , constitutif de l'hydroxyde ou de l'oxyde.

Le fer métallique est très sensible à la corrosion par la réaction redox sous l'action de l'oxygène présent dans l'air. Cette réaction a lieu en présence d'air humide transformant le métal en oxyde.

#### a/ Oxydes de fer

La corrosion atmosphérique de l'acier peut être représentée par l'équation stœchiométrique suivante :



La formule chimique  $\text{FeOOH}$  désigne globalement la rouille. Il s'agit d'un oxyde hydraté, d'une stœchiométrie intermédiaire entre l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . L'équivalence montre cette affirmation :



Les produits solides résultant de la corrosion proviennent de réactions ultérieures. Celles-ci impliquent, d'une part les ions  $\text{Fe}^{2+}$  d'origine anodique, d'autre part les constituants de la solution formant l'électrolyte dans lequel baigne le métal. Ceci est illustré par la figure (2.6).

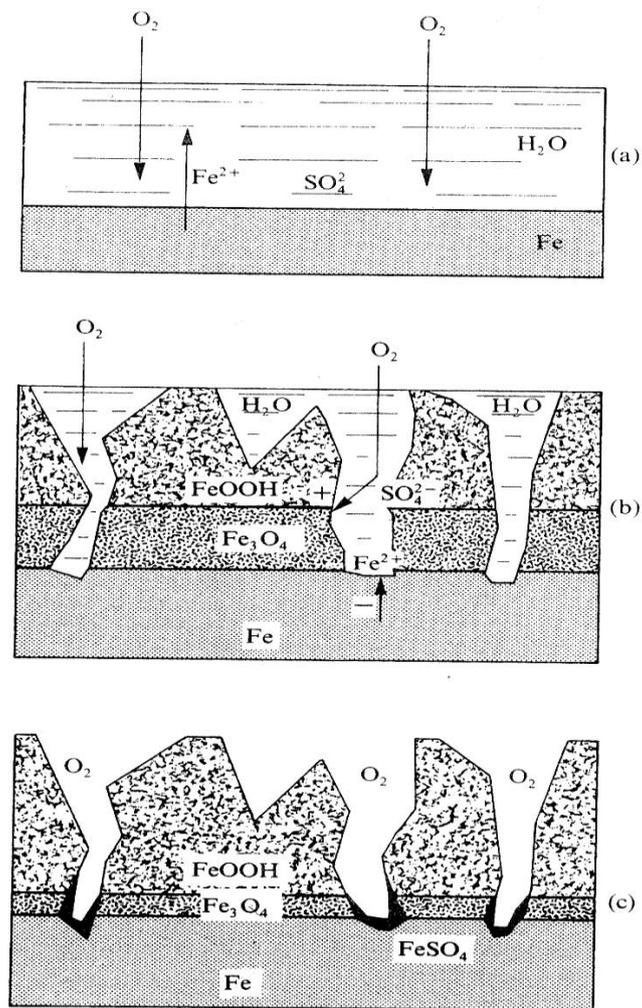


Figure 2.7 : Schéma réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier : (a) représente la phase initiale de la corrosion d'une surface métallique couverte d'un film mince d'eau, (b) représente les réactions qui ont lieu sur une surface mouillée en présence d'une couche de rouille, (c) représente l'état d'une surface rouillée sèche.

Le tableau 2.4 donne les caractéristiques des produits de corrosion du fer.

Tableau 2.4 : Tableau illustrant les propriétés des produits de corrosion [35].

Produit de corrosion	Formule	Structure	Valence du fer	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cubique	II/III	5.18
Hématite	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique	III	5.26
Maghémite	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cubique	III	4.87
Goéthite	α-FeOOH	Orthorhombique	III	3.80
Lépidocrocite	γ-FeOOH	Orthorhombique	III	3.85
Akaganéite	β-FeOOH	Tétragonal	III	3.56
Rouille verte	Fe(OH) <sub>2</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>4</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> X <sub>3n</sub> n H <sub>2</sub> O		II/III	

En milieu aqueux, les produits de corrosion du fer sont des hydroxydes amorphes ou peu cristallisés, et très fortement hydratés. Leur adhérence est moyenne et ils ne jouent pas un rôle protecteur. Au contraire, ils favorisent la formation de milieux confinés.

La rouille a une composition complexe mal définie. L'attaque de fer se poursuit en profondeur jusqu'à détérioration totale du métal comme le montre la figure (2.7).



Figure 2.8 : Photos représentantes de la rouille.

### 3.3.4. Conséquences de la corrosion du fer

Le fer, normalement, se corrode de manière uniforme à des pH relativement bas (inférieurs à 5 ou 6). Dans la pratique, la présence d'oxygène et l'existence d'écoulements font que, localement, le pH est toujours plus élevé. Le métal tend alors à se passiver localement de manière plus ou moins régulière. Dans les zones qui sont mal passivées, il y a risque d'amorçage de corrosions localisées.

Trois problèmes réels de corrosion rencontrés sont la protection des canalisations, choix d'un matériel pour les toits et les matériaux pour les dispositifs d'échappement de voiture. L'attaque du fer apparaît dans chacune des trois études de cas, mais la meilleure manière de la surmonter diffère dans chacun. Parfois la meilleure chose est de changer en un nouveau matériel qui ne se rouille pas, mais souvent les contraintes économiques empêchent ceci, et des moyens doivent s'avérer pour ralentir ou s'arrêter la réaction d'attaque de fer.

La quantité de rouille augmente au fur et à mesure que la corrosion progresse. Sa présence peut ralentir la vitesse de la corrosion pour deux raisons :

- L'oxygène se diffuse sur une distance de plus en plus grande ;
- La surface métallique active, en contact direct avec l'électrolyte, diminue.

La figure (2.8) représente schématiquement la migration des ions de  $Fe^{2+}$  du métal vers la solution aqueuse ainsi qu'à la formation des ions d' $OH^-$  à partir de l'oxygène présent dans la solution.

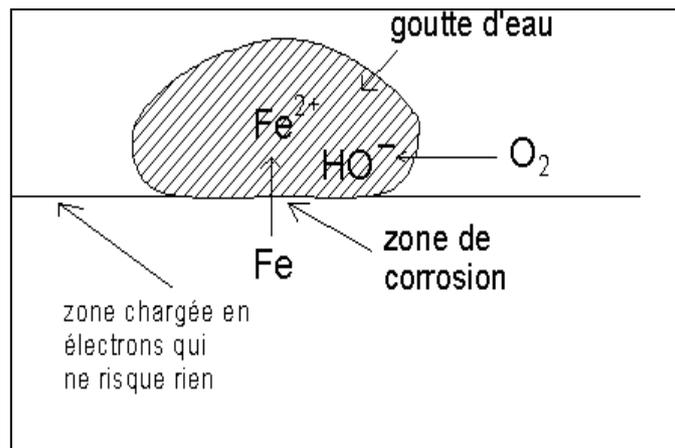


Figure 2.9 : Schéma représentant l'aspect thermodynamique de la corrosion

Deux sites se présentent à priori : le métal, au fond du pore, et la magnétite présente dans la couche de rouille. Or, l'oxygène accède plus facilement à la magnétite aux parois d'un pore dans la couche de la rouille, qu'à la surface métallique au fond du pore.

### 3.4. Cuivre

#### 3.4.1. Généralités sur le cuivre

Le cuivre est connu depuis l'antiquité. Il a joué un rôle des plus importants dans le développement des civilisations.

Economiquement, le cuivre est le deuxième en abondance des métaux non ferreux après l'aluminium devant largement le zinc, le plomb, le nickel et l'étain.

Le cuivre n'existe plus dans la nature à l'état pur, comme c'était le cas dans l'antiquité. Il est généralement présent dans la croûte terrestre sous forme de sulfures tels que la chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), la covelline ( $\text{Cu S}$ ), la chalcosine ou chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

La figure (2.9) présente la photo du cuivre natif sous forme de petits grains dans un calcaire (à gauche) et celle de cuivre industrialisé en raccords de plomberie.



*Figure 2.10 : Photo de raccords de plomberie en cuivre (à gauche) et la photo du cuivre natif en petits grains dans un calcaire (à droite).*

Il se rencontre également sous forme de minerais oxydés ou d'hydroxydes (carbonates, oxydes, hydroxy-silicates, sulfates), mais à un moindre degré. Avec l'or, il est le seul métal naturellement coloré. Il a une concentration moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre de l'ordre de 55 g à la tonne ainsi qu'une présence dans les organismes vivants de l'ordre de 1 à 10 mg par kg.

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment

nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode.

Chez l'homme et les mammifères, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydatif, régulé par le foie. Il est stocké, excrété via la bile ou distribué vers les organes. Le cuivre est aussi à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'homme, comme à des doses parfois infimes pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques).

Un minerai de cuivre est considéré comme riche à partir de 1,8 % de cuivre pur. Il est utilisé dans l'une des sept merveilles du monde, le Colosse de Rhodes, réalisé en 290 avant J.C.

### 3.4.2. Propriétés du cuivre

Le cuivre est le premier membre du groupe IB du tableau périodique, ayant un numéro atomique 29.

Sa configuration électronique est  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$

Ses propriétés physiques sont présentées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5: Tableau représentant les propriétés physiques du cuivre

Poids atomique		63,54	
Rayon atomique (Van der Waals)		0,128	nm
Isotopes :	Cu <sup>63</sup>	69,2	%
	Cu <sup>65</sup>	30,8	%
Densité :	à 15° C	8,86	
	à 1100°C	8,36	
Dureté		3	Mohr
Température de fusion		1084	°C
Température d'ébullition		2305	à p <sub>atm</sub>

Résistivité à 20°C		1,7347 μΩ/cm <sup>3</sup>
Potentiel électrode :	Cu cristallisé à 25°C	- 0,3472 V
Coefficient de dilatation		1,7 mm/m pour 100 degrés
Coefficient de Poisson	à 20°C	0,34

### 3.4.2.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du cuivre et ses alliages dépendent de leurs compositions et de leurs états métallurgiques. Le cuivre se trouve à l'état naturel non lié et il est obtenu facilement par la réduction de ses composés. Il est considéré comme un métal relativement noble qui s'oxyde très lentement dans l'air à des températures ordinaires. Pour cela il nécessite l'emploi d'oxydants forts pour son oxydation ou sa dissolution. Ce matériau présente un comportement élasto-plastique quasi-parfait, un phénomène qui n'avait encore jamais été observé.

### 3.4.2.2. Conductivité électrique [36].

La conductivité relative C est le pourcentage de conductivité du matériau considéré par rapport à un cuivre de référence de résistivité  $\gamma_{20}$  égale à  $1,724 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  (ou la conductivité 58 MS/m) à 20°C à l'état recuit. Cette grandeur s'exprime en % IACS :

$$C (\%IACS) = \frac{1,724 \cdot 10^{-8}}{\rho (\mu\Omega \cdot cm)} * 100 \quad (2.10)$$

Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point (environ 106 IACS).

### 3.4.2.3. Conductibilité thermique

Le cuivre étant le métal usuel conduisant le mieux la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz : chauffe-eau ou chaudières, radiateurs, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires (environ 200 tonnes d'alliages de cuivre sont utilisées pour 1000 mégawatts installés).

### 3.4.2.4. Usinabilité et traitements de surface

Le cuivre n'a pas en lui-même une grande aptitude à être usiné. En revanche, certains de ses alliages, et tout particulièrement le laiton ont d'excellentes capacités d'usinabilité et notamment aux grandes vitesses. Le cuivre et ses alliages se prêtent très bien à la plupart des traitements de surface.

#### **3.4.2.5. Malléabilité et plasticité**

C'est un métal extrêmement ductile. Il n'y a pratiquement pas de limite à son travail à froid. Le cuivre et ses alliages se laminent facilement en tôles, se martèlent en feuilles très minces et s'étirent en fils extrêmement fins. Ils se prêtent particulièrement bien à la déformation à chaud.

#### **3.4.2.6. Soudabilité**

Le cuivre et ses alliages se soudent bien, qu'il s'agisse de soudage autogène, de soudure électrique, de brasage ou de soudage à l'étain.

#### **3.4.2.7. Propriétés biologiques**

Le cuivre est considéré comme un poison dangereux ; La dose mortelle est de 15 mg/kg de poids corporel, il est en général éliminé par l'organisme mais il peut s'accumuler dans le foie ou les reins.

#### **3.4.2.8. Propriétés chimiques du cuivre**

Une pile est un générateur électrochimique qui doit son fonctionnement au transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant, par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. La réaction d'oxydoréduction qui a lieu permet de stocker de l'énergie sous forme chimique. Celle-ci est alors restituée sous forme d'un courant électrique.

Ce type de réaction est caractérisé par un transfert d'électrons entre un oxydant, capable de capter des électrons, et un réducteur, capable de céder des électrons. Ces derniers n'existent pas libres en solution aqueuse, donc il faut que tout électron perdu par un réducteur soit capté par un oxydant. Les oxydants et les réducteurs peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. Les ions cuivre sont de très bons oxydants.

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 100 % de nickel, 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15 % d'aluminium. Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense.

#### **3.4.2.9. Esthétique :**

L'or de bijouterie contient jusqu'à 15 % de cuivre. La couleur naturelle du cuivre est rose saumon, mais il apparaît souvent rouge par suite de son oxydation superficielle ; cette couleur

est recherchée en décoration de même que la couleur jaune du laiton, qui se révèle plus ou moins soutenue suivant le pourcentage de zinc contenu. Soumis aux intempéries lorsqu'il est utilisé en toiture, le cuivre prend dans un premier temps une couleur brun foncé, puis une patine vert clair très adhérente, qui le protège de toute oxydation ultérieure.

#### **3.4.2.10. Amagnétisme :**

Cette propriété lui vaut de nombreuses applications, en tout premier lieu dans l'horlogerie, mais aussi dans la construction électrique et électronique, et dans l'armement (dragueurs de mines).

#### **3.4.3. Utilisations du cuivre :**

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques. Il est notamment le matériau conducteur par excellence des équipements électriques et électroniques [37], de plus son excellente conductivité thermique permet son emploi dans le chauffage et les systèmes de refroidissement [38,39]. Il est par ailleurs très employé dans l'industrie du circuit imprimé [40, 41].

Il occupe une grande place dans l'industrie des métaux, il a toujours exercé une certaine fascination sur l'homme. Ce métal de transition rougeâtre est intimement lié à notre vie quotidienne puisqu'on en retrouve dans toutes nos pièces de monnaies.

La solidité du fil cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique et des composants électroniques. A titre d'exemple, 95 % des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre. Si une très haute fiabilité de contact est nécessaire, comme dans un satellite, on envisage alors une dorure, une argenture ou un étamage : le cuivre s'adapte très bien à ces revêtements de surface.

#### **3.4.4. Corrosion de cuivre**

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

Les statues et les toits sont faits de cuivre ou de ses alliages. Ils subissent souvent des dégâts de corrosion significatifs par la pluie acide, mais le mécanisme de corrosion de ces systèmes n'a pas été examiné à fond.

### 3.4.5. Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin

Pourbaix [42] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH.

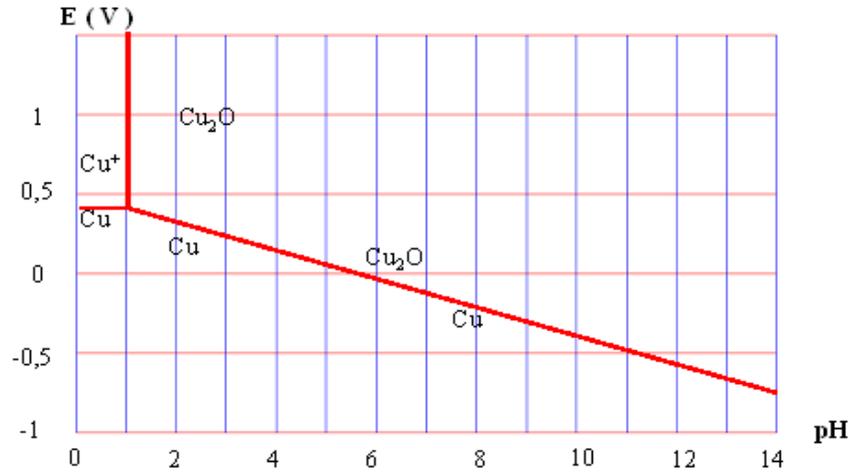


Figure 2.11 : Diagramme de pourbaix (e- pH) du cuivre et de ses oxydes

Le diagramme E-pH donné par la figure (2.10) montre que le potentiel rencontré dans la solution neutre correspond à la forme stable de Cu est  $Cu_2O$ .

L'existence d'un domaine de stabilité du cuivre commun à celui de l'eau fait apparaître le caractère noble du métal. En présence d'oxydants, il est attaqué en milieu acide ( $pH < 7$ ) ou fortement alcalin ( $pH > 13$ ), par contre il est passivé en solutions sensiblement neutres ( $pH = 7$ ) ou légèrement alcalines ( $pH > 7$ ). En présence d'oxygène dissout, le cuivre se recouvre d'oxydes. Cette couche d'oxyde devient poreuse de couleur brune-verte. Une oxydation prolongée rend le cuivre vulnérable à la corrosion.

Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués, ni par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques ce qui permet son utilisation dans les tuyaux en cuivre, les récipients, les conteneurs, les robinetteries et les toitures. En milieu marin, le cuivre est allié alors à l'aluminium ou au nickel pour lui donner une bonne résistance à l'agression contre l'eau de mer. Les bronzes et laitons résistent mieux à l'eau de mer seulement si le taux de cuivre dépasse 70%. La dégradation des cuivres dans les milieux contenant de l'oxygène est souvent due aux courants électriques résultant de l'inégalité d'accès de l'oxygène aux différentes parties de la surface du métal. Dans les chaudières par exemples, la corrosion est alors due à la soude caustique qui se forme dans l'eau.

### 3.4.6. Comportement vis-à-vis de la corrosion atmosphérique

Le cuivre a un degré élevé de la résistance à la corrosion atmosphérique, et est très utilisé dans les feuilles de toiture, gouttières et fils conducteurs, ainsi que dans les statues et les plaques de signalisation. La résistance du cuivre et de ses alliages est due au développement des couches protectrices de produits de corrosion, qui réduisent le taux d'attaque.

La formation de ces couches protectrices, au cours du temps, donne aux toits de cuivre un aspect agréable du vert typique (la patine). Des efforts ont été faits pour produire cet effet artificiellement ou pour accélérer son formation [43, 44].



Figure 2.12: Photo de monnaie recouverte d'une patine verte

La nature des produits de corrosion formés sur le cuivre exposé à l'atmosphère a été largement étudiée par Vernon et Whitby [45]. Dans un premier temps, il se forme des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ . Puis en présence de polluants, ces produits se transforment peu à peu en hydroxy-sulfates  $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ , hydroxy-carbonate  $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)$  ou hydroxy-chlorure  $\text{Cu}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ .

Dans les essais en laboratoire Vernon [46], a montré que l'humidité relative et la présence de l'anhydride sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont un effet profond sur le taux de corrosion du cuivre, ainsi que sur beaucoup d'autres métaux. Quand l'humidité relative est inférieure à 63%, l'attaque est faible malgré la présence d'anhydride sulfureux, mais quand l'humidité relative est augmentée à 75%, la corrosion devient grave et accrue.

En exposant des échantillons à l'atmosphère dans différentes périodes de l'année, ces auteurs ont constaté que le taux d'attaque du cuivre a été déterminant pendant les premières périodes d'exposition.

Les essais atmosphériques de corrosion sur le cuivre et ses alliages étaient effectués par Hudson et al [47], dans plusieurs sites en Grande-Bretagne. Il a effectué plusieurs séries d'essais d'exposition atmosphérique. Les dommages de cette corrosion ont été évalués par une ou plusieurs méthodes qui sont les suivantes: gain de poids, perte de poids après nettoyage, perte de conductivité électrique et perte de résistance à la traction. D'après ces études, il a constaté que la résistance à la corrosion atmosphérique était haute et que le taux d'attaque tend à diminuer avec du temps de l'exposition.

### 3.4. 7. Mécanisme de la piquuration

Le mécanisme de la piquuration est hautement complexe. Le cuivre et ses alliages dans certaines eaux fraîches engendrent une forme d'attaque localisée. Les régions attaquées sont couvertes par des petits monticules ou des nodules composée de produits de la corrosion et de  $\text{CaCO}_3$  précipité. Ceci présente un sérieux problème, vu l'usage étendu de pipes du cuivre et réservoirs pour les ressources d'eau et dans des eaux agressives, ceux-ci peuvent les perforer dans un temps relativement court.

Quand les vitesses de l'eau sont basses avec des dépôts sur la surfaces, la piquuration du cuivre et ses alliages est favorisée à se produire par des effets différentiels d'aération.

La figure suivante (2.11) montre le type d'attaque et les produits de la corrosion qui se forment sur les pipes de cuivre utilisées pour les eaux dures. Ce type d'attaque est très courant quand la pipe est utilisée pour transporter de l'eau froide. L'intérieur du noyau est couvert presque invariablement avec  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  solide. A travers de la bordure de la piqure, il y a une membrane fine de  $\text{Cu}_2\text{O}$  contenant un ou plusieurs trous.

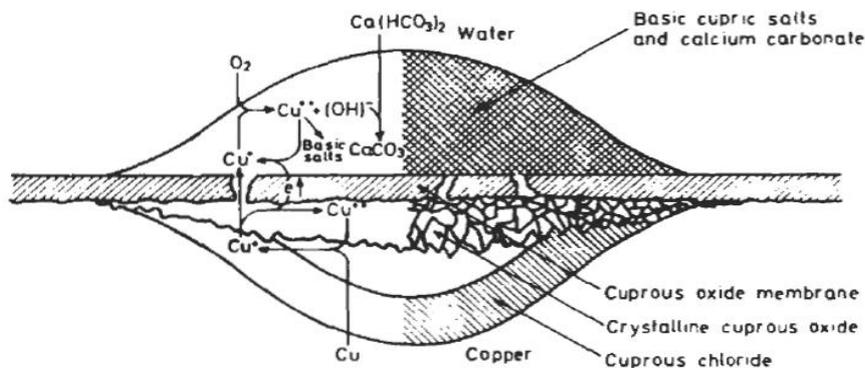


Figure 2.13 : Schéma illustrant une piqure formée sur une surface du cuivre (protégé par un film de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) dans une eau dure

Cette membrane est supportée en dessous par un film plus épais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallisé formés par l'hydrolyse de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . D'après Campbell [48]., il est possible de distinguer deux types de piqures. Ceux décrits ci-dessus sont prédominant dans les eaux utilisés aux USA, Belgique, RU...etc. Un autre type de piqures a lieu dans certaines eaux douces (suède et l'Allemagne) mais seulement lorsque la température dépasse  $60^\circ$ . Mais ces piqures ont un diamètre plus faible que celle obtenu dans les eaux dures, et contiennent de  $\text{Cu}_2\text{O}$  plus cristallisé.

May et al [49]., a été le premier à mettre en évidence le rôle important de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  dans le mécanisme de piquuration. Il a considéré qu'il agit comme un écran empêchant la formation d'un film protecteur de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La faible solubilité de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  maintient ainsi l'activité des ions de Cu à un bas niveau et ceci facilite la dissolution anodique du cuivre. Le  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  produit dans la piqure est oxydé anodiquement en  $\text{Cu}^{2+}$  et cet ion peu attaquer le cuivre à l'intérieur de la piqure suivant la réaction suivante :



Le potentiel du métal à l'extérieur de la piqure dans une eau à  $\text{pH} = 7-8$  dépend de la concentration d'oxygène. D'après Lucey et al [46]., l'augmentation de la concentration de  $\text{SO}_4^{2-}$  ou de celle de  $\text{Na}^+$  ou bien de la concentration de l'oxygène dissous accélère la piquuration, contrairement à la concentration de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et le pH;

### 3.4.8. Réaction de la dissolution du cuivre

La dissolution du cuivre dans les systèmes acides de sulfate en particulier procède suivant deux étapes selon l'étude élémentaire de Mattson et Bockris [23]:



Beaucoup d'auteurs ont vérifié ce mécanisme [50, 51] par analyse de résultats stationnaires. Cependant, ce mécanisme ne peut pas expliquer la plupart des résultats obtenus par techniques passagères.

La plupart des études sur la dissolution du cuivre ont été effectués dans des solutions contenant des quantités d'ions relativement grandes comparées aux pluies acides.

Malgré la présence des anions trouvés pour simuler le processus de dissolution du cuivre, le mécanisme de la corrosion du cuivre sous les pluies acides ne peut pas être expliqué entièrement.

### 3.5. Aluminium

#### 3.5.1. Généralités sur l'aluminium

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (le plus abondant après l'oxygène et le silicium) sous forme d'oxyde (bauxite). Il représente une catégorie importante de matériel due à sa valeur technologique élevée et l'éventail d'application industrielle, particulièrement dans l'espace et les industries ménagères.



Figure 2.14 : Photo d'utilisation de l'aluminium

#### 3.5.2. Principales caractéristiques

L'aluminium a un bas point de fusion ( $658^{\circ}\text{C}$ ), une ductilité élevée, est assez léger (densité  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ), a de bonnes propriétés électriques (conductivité égale à 60% de celle du cuivre), une bonne conductibilité thermique (5 fois celle des aciers), un coefficient de dilatation thermique (1,5 fois celui des aciers) et des propriétés réfléchissantes, intéressantes. Les propriétés de l'aluminium dépendent dans une certaine mesure de la pureté. Les propriétés spécifiques de l'aluminium sont :

- sa légèreté;
- sa haute résistance à la corrosion ;
- une haute conductivité électrique et thermique.

Cette résistance à la corrosion fait de lui un matériau idéal pour l'usage dans des applications conventionnelles.

Les propriétés physiques de l'aluminium sont données dans le tableau 2.6.

Tableau 2. 6 : Tableau représentant les propriétés physiques de l'aluminium.

Propriété	Unité	Al
Masse atomique	g mole <sup>-1</sup>	26,98
Réseau cristallin		cfc
Densité	g cm <sup>-3</sup>	2,70
Module de Young	MPa	67×10 <sup>3</sup>
Coefficient de dilatation	K <sup>-1</sup>	24×10 <sup>-6</sup>
Rp0,2	MPa	10
Rm	MPa	50
Chaleur spécifique	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	890
Chaleur de fusion (chaleur latente de fusion)	J g <sup>-1</sup>	390
Température de fusion	°C	660
Conductivité thermique	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	235
Conductivité électrique	m <sup>-1</sup> Ω <sup>-1</sup>	38×10 <sup>6</sup>
Oxydes		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Température de fusion des oxydes	°C	2050
Température de fusion	K	933

### 3.5.2.1. Configuration électronique

La configuration du fer est la suivante 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>, 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>1</sup>

### **3.5.2.2. Domaine d'application [52, 53]**

L'aluminium est devenu de plus en plus important. On le rencontre dans les domaines suivants.

#### **a. Le développement des infrastructures de transport :**

L'aluminium est léger. De ce fait, les avions actuels sont constitués à 80 % d'aluminium. Il est aussi utilisé pour les transports terrestres rapides comme les trains à grande vitesse (TGV) ; les bateaux à grandes vitesses (NGV) ; dans la carrosserie automobile (les voitures plus légères consomment moins d'essence ce qui diminue aussi la pollution atmosphérique).

#### **b. la construction des bâtiments**

L'aluminium a une bonne formabilité ce qui donne la possibilité de produire économiquement des profilés de formes complexes pour les cadres de portes et de fenêtres, bardages de façades, toitures....etc.

De plus, sa légèreté et sa bonne résistance à la corrosion et son aspect décoratif (anodisé ou peint) le rendent attractif pour l'industrie du bâtiment.

#### **c. Emballage**

L'aluminium n'est pas toxique, il est facile à mettre en forme, il a une bonne résistance à la corrosion et peut être recyclé économiquement.

Les petites boîtes de conserve et les boîtes boissons sont en aluminium, car il a été le premier à permettre la fabrication de couvercles à ouverture facile (sans outil) ; cela résulte de deux avantages de l'aluminium :

— possibilité de faire une incision par un coup de presse qui diminue localement l'épaisseur du métal (permettant l'ouverture du couvercle par déchirement) ;

— possibilité de filer un rivet intégré dans le couvercle donnant la possibilité de fixer un anneau d'ouverture sur le couvercle sans le perforer donc sans risque de fuite et de contamination extérieure.

#### **d. Equipements électriques**

L'aluminium est un bon conducteur de l'électricité. Tous les câbles électriques de transport et de distribution extérieurs sont en aluminium, ainsi que la plupart des équipements utilisés dans les postes de transformation.

### e. Equipements mécaniques

Rivets, boulons, renforts de portières ou de capots de voitures...etc.

### f. Autres applications

Il s'agit d'un grand nombre d'applications diverses et variées qui vont des meubles de bureau ou d'appartement, aux panneaux de signalisation routière ainsi que les productions de défense et l'équipement aérospatial ... etc.

L'aluminium est ductile, il ne peut pas être donc facilement employé dans les applications où la résistance à la déformation et à la rupture est essentielle.

C'est pour cela que d'autres éléments sont ajoutés à l'aluminium, pour améliorer principalement sa dureté, Ceci permet de changer l'aluminium ordinaire d'une haute pureté à une pureté commerciale. L'aluminium est un métal naturellement passif. Son comportement est du au fait que, comme tous les métaux passifs, l'aluminium se recouvre de son film d'oxyde naturel continu et uniforme, de formule chimique  $Al_2O_3$ , qui se forme spontanément en milieu oxydant suivant cette réaction :



L'énergie libre de cette réaction d'oxydation (-1675 kJ), est l'une des plus élevées qui soit, ce qui explique la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis l'oxygène. Le rôle prépondérant de ce film d'oxyde sur la tenue à la corrosion de l'aluminium a été reconnu par J. W. Richards en 1896 [54-55].

### 3.5.3. Corrosion de l'aluminium

#### 3.5.3.1. Oxyde d'aluminium

Le film d'oxyde naturel, incolore, est constitué de deux parties superposées dont l'épaisseur totale varie entre 2 et 4 nm [56]. Cette couche, joue un rôle important dans le bon comportement du métal vis-à-vis de la tenue à la corrosion, du fait de son renouvellement spontané.

La première est une couche barrière, elle se forme dès que le métal, liquide ou solide, entre au contact de l'air ou d'un milieu oxydant quelle que soit la température. La deuxième est au dessus de la première. Son épaisseur finale est atteinte au bout de plusieurs semaines voire des mois, en fonction des conditions physicochimique [57].

L'oxyde d'aluminium est amphotère. Il n'est stable qu'en milieu neutre ( $4 < \text{pH} < 9$ ), donc l'aluminium ne peut être utilisé qu'en milieu neutre.

Des essais de corrosion d'échantillons d'aluminium dans différentes solutions de différents pH confirment la bonne résistance à la corrosion de l'aluminium en milieux neutre de pH 4 à 9, car il est protégé par un film d'oxyde stable de point de vue thermodynamique. En milieu acide l'oxyde d'aluminium se dissout et le métal corrode rapidement en formant de l'hydrogène [58].

### 3.5.3.2. Formes de corrosion de l'aluminium

La corrosion est l'une des raisons principales de l'échec de la technologie des matériaux dans le service, la plus grande corrosion ou rupture du film d'oxyde résulte de l'introduction des éléments de l'alliage du métal dans le film protecteur [59].

La corrosion de l'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu : corrosion généralisée ou uniforme, corrosion par piqûres.

**a. Corrosion généralisée :** elle se développe sous formes de micropiqûres avec des diamètres très petits. Sa vitesse est déterminée par la mesure de la perte de poids ou par celle du dégagement d'hydrogène [54].

**b. Corrosion par piqûres :**

C'est une corrosion qui se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières.

L'aluminium est sensible à la corrosion par piqure dans les milieux dont le pH est voisin de la neutralité c'est-à-dire dans tous les milieux naturels : eaux de surface, eau de mer et humidité de l'air.

La formation des piqûres est favorisée par l'isolation et intensification locale d'acidité causée par la migration des ions d'aluminium loin de la gamme du pH en provoquant par la suite une précipitation de l'alumine comme une membrane.

Les piqûres n'ont habituellement aucune forme cristallographique, bien que structurellement les gravures indicatives de piqûres peuvent être produites sur l'aluminium. Les alliages d'aluminium ont une couleur grise plaisante, et qui peuvent noircir en atmosphères industrielles.

### 3.5.4. Corrosion atmosphérique de l'aluminium

La pluie a une influence complexe sur la corrosion atmosphérique des métaux en général et de l'aluminium en particulier [60].

L'aluminium est beaucoup moins sensible à l'action du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  que l'acier. Des essais ont montré que l'aluminium exposé en atmosphère industrielle absorbe  $1 \text{ mg/dm}^2$  de  $\text{SO}_2$  alors que l'acier en absorbe entre 22 et 25 dans les mêmes conditions [61].

La réaction de l'aluminium avec le dioxyde de soufre n'est pas bien connue. Dans une atmosphère contenant du  $\text{SO}_2$ , les produits de la corrosion de l'aluminium contiennent du sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}$ . La combinaison des sulfates acides et de la condensation éprouvés dans quelques conditions industrielles, peuvent causer une importante corrosion sur quelques alliages. La figure (2.14) représente l'action de l'acide sulfurique à différentes concentrations sur l'aluminium.

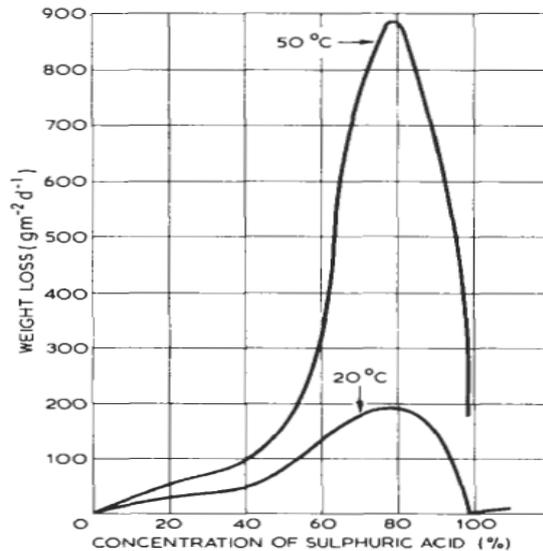


Figure 2.15 : Action de l'acide sulfurique de diverses concentrations sur l'aluminium commercial (pur) [26].

D'après le graphe (2.14), l'acide sulfurique dissout l'aluminium quelque soit sa concentration mais très lentement.

#### 3.5.4.1. L'expérience centenaire de la coupole de l'église San Gioacchino :

C'est la plus ancienne application connue et encore en service de l'aluminium dans le bâtiment. La coupole a été couverte en 1897. Pour obtenir un éclairage satisfaisant du chœur de l'église San Gioacchino de Rome, les architectes ont ménagé de nombreux hublot sur la coupole qu'il fallu alléger. Pour cela, ils ont choisi l'aluminium au lieu du plomb. Des tôles de 1,3 mm d'épaisseur ont été fabriquées en Suisse à Neuhausen en 1895. La composition du

métal est conforme à ce qui se faisait au début de la fabrication par électrolyse ignée de l'aluminium.

Le premier examen auquel s'est livré C Panseri en 1937[62] et le second réalisé en 1949 [63], montraient la bonne tenue de cette toiture. Les micrographies annexées au compte rendu révèlent des piqures dont la profondeur n'excède pas 100 µm. Les zones des tôles en recouvrement n'avaient pas subi de corrosion préférentielle ou plus intense que les surfaces exposées à l'air. L'examen visuel en 1997, montre que la toiture est en très bon état, et qu'elle a pris une patine gris jaunâtre. On note la présence de micropiqûres superficielles qui atteint par la suite une profondeur d'environ 0.13 millimètre.

#### **3.5.4.2. Comportement de l'aluminium vis-à-vis la corrosion atmosphérique :**

Des études ont été faite sur la mesure de la corrosion atmosphérique des métaux usuels à la fin des années 1990 par l'ISO [64]. Des échantillons d'aluminium, d'acier, de zinc et de cuivre de 150 mm × 100 mm × 1 mm ont été testés en atmosphères naturelles sur les cinq continents (12 pays et 48 sites d'expositions y ont participé) pour des durées de 1 à 4 ans. les résultats de cette étude ont montré que la corrosion atmosphérique moyenne est de 0,5 µm/an pour l'aluminium, 100 fois plus faible que pour l'acier, avec un minimum de 0,07 µm/an pour une atmosphère sèche (désertique), et un maximum de 1,7 µm/an pour une atmosphère marine très humide.

Une série d'expériences se prolonge sur 70 ans et inclut des exemples bien connus tels que l'Eros, cirque de Piccadilly, Londres. Les emplacements industriels et ruraux aux U.S.A [65] ., ont prouvé que la plupart de l'attaque a lieu dans la première ou la deuxième année et qu'ensuite le taux d'attaque maintient une valeur basse. Des résultats des environnements typiques sont affichés dans figure (2.15), et il est évident que les alliages plaqués donnent les meilleurs résultats.

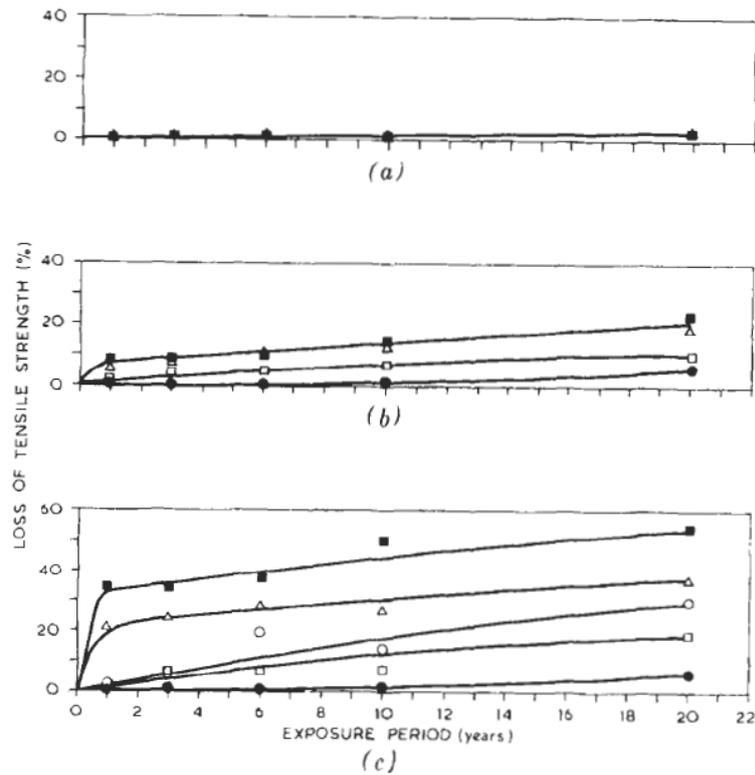


Figure 2.16 : Test de corrosion de l'aluminium pendant un essai de 20 ans (ASTM) [66].

Après 20 ans la profondeur mesurée moyenne de l'attaque pour un alliage d'aluminium-cuivre à un emplacement côtier n'a pas dépassé 0.15 millimètre.

Les environnements agressifs incluent des conditions marines et en particulier des atmosphères industrielles contenant des concentrations élevées des gaz acides tels que l'anhydride sulfureux ; le lavage de pluie est salutaire dans les deux environnements, alors que seule l'humidité et la condensation peuvent accentuer le taux d'attaque en présence des chlorures et des sulfates acides.

Le premier objectif de notre étude est d'étudier l'évolution de la corrosion de trois métaux (acier au carbone, aluminium et cuivre) dans de l'eau de pluie contenant l'acide sulfurique pour des durées différentes.

Le second objectif est la caractérisation structurale par microscopie optique, électronique à balayage, diffraction des rayons X et EDS de la corrosion de ces métaux.

### 3. 1. Matériaux de l'étude

Nous avons utilisés dans cette étude, trois substrats qui sont respectivement : l'acier, l'aluminium et le cuivre.

#### 3.1.1. Acier

L'acier utilisé pendant cette étude est un acier de construction composé essentiellement du fer pur et du carbone. Sa composition est donnée par la figure suivante :

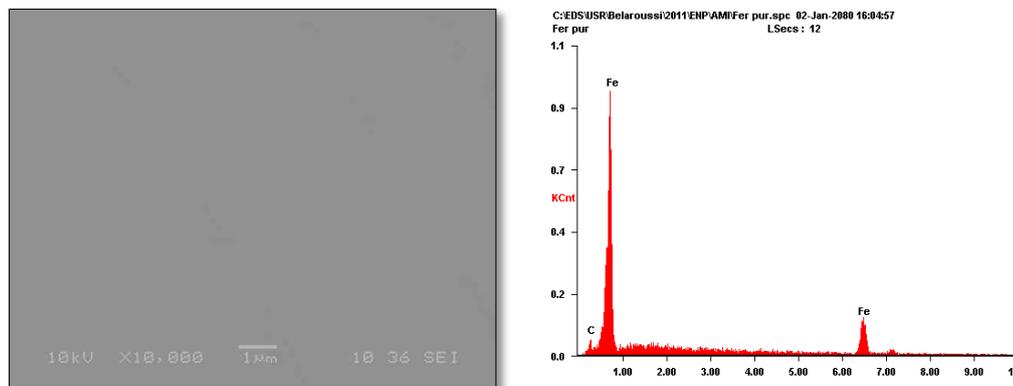


Figure3.1: Micrographie de l'acier par MEB et spectre EDS

Le tableau suivant donne la composition de l'acier pur

Tableau 3.1. Composition chimique de l'acier :

Elément	% massique	% atomique
Fer	95,57	82 ,26
carbone	4 ,43	17,74

### 3.1.2. Aluminium

L'aluminium pur est le deuxième substrat utilisé, sa composition chimique est donnée par l'analyse EDS. La figure (3.2) donne la micrographie de l'aluminium pur.

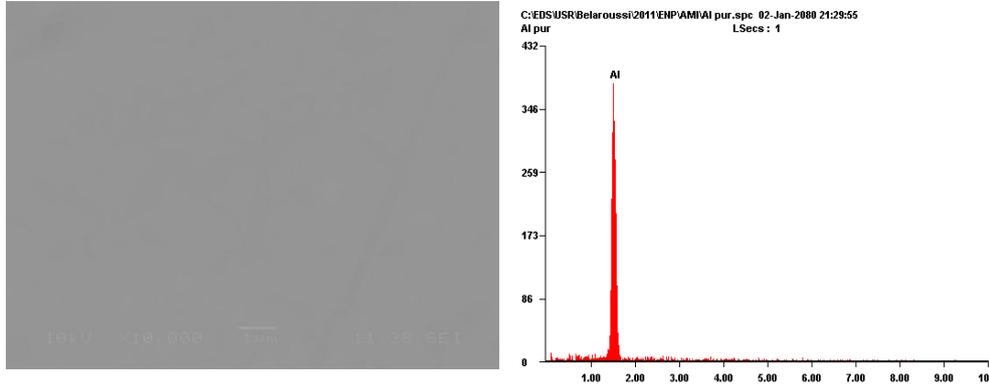


Figure 3.2 : Micrographie de l'aluminium pur par MEB et EDS

La composition chimique de l'aluminium pur est donnée par l'analyse EDS, présentée dans le tableau (3.2).

Tableau 3.2. : Composition chimique de l'aluminium pur

Elément	% massique	% atomique
Al	100.00	100.00

### 3.1.3. Cuivre

La micrographie du cuivre pur est observée par le microscope électronique à balayage (MEB), qui est donnée par la figure (3.3).

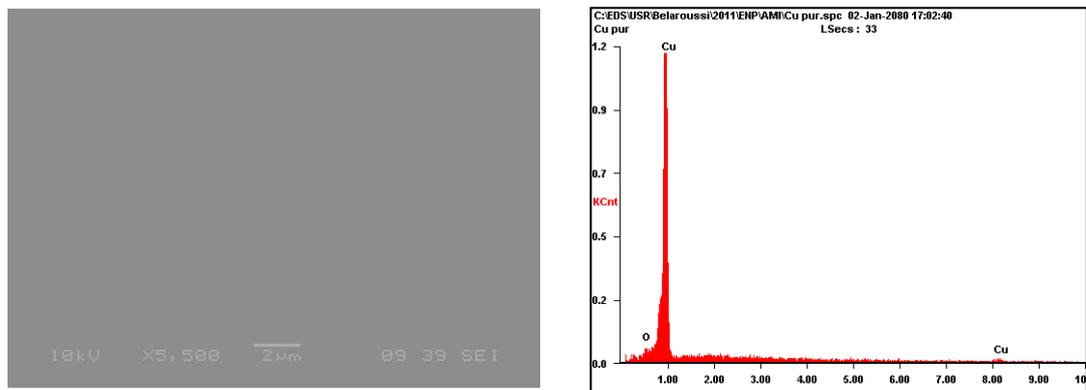


Figure 3.3 : Micrographie du cuivre par le MEB et l'EDS

La composition chimique du cuivre pur est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 3.3 : composition chimique du cuivre pur

Elément	% massique	% atomique
Cu	97,44	90,56
O	2,56	9,44

### 3.2. Préparation des échantillons

Les échantillons bruts des métaux sont des plaques rectangulaires, qui sont découpés par la suite en éprouvettes d'environ 20 mm×10 mm avec 1mm d'épaisseur pour le fer et l'aluminium, 2mm pour le cuivre. Elles sont ensuite percées d'un trou de 2 mm de diamètre. Ils sont conservés dans un dessiccateur qui contient du silicagel.

### 3.3. Polissage mécanique

Le polissage mécanique, obtenu manuellement au préalable, vise à rendre les surfaces uniformes. Les échantillons sont polis manuellement au moyen de disques abrasifs en carbure de silicium (SiC) de grade progressif (80-180-320-400-600-1000 et 1200) , montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est d'environ 200 tr/min. La finition est effectuée avec un tissu en feutre imprégné de poudre d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour atteindre une rugosité dite 'poli-miroir'.

Quelques éprouvettes métalliques polies ont subi un traitement de surface par plasma d'oxygène pendant 1 heure de temps pour chacune.

### 3.4. Traitement de surface par plasma d'oxygène

Le traitement de surface des éprouvettes d'acier par plasma d'oxygène, est réalisé à basse température (température ambiante), par décharge électrique lumineuse, entre deux électrodes montées dans une enceinte cylindrique en verre contenant de l'oxygène (gaz plasmagène), sous vide primaire de l'ordre de  $8,3 \cdot 10^{-2}$  Torr, qui est créée à l'aide d'une pompe primaire à palette.

L'installation de montage du traitement de surface par plasma d'oxygène est représentée dans les figures (3.4) et (3.5).

L'échantillon à traiter



Figure 3.4: Traitement de surface par le plasma d'oxygène

Une fois la pression voulue est atteinte, une haute tension d'environ 1000 V est appliquée entre le porte échantillon et le couvercle métallique supérieur de l'enceinte.

Il se produit une décharge entraînant la création d'un courant de 15 mA.

La photo suivante (3.5) donne le montage du réacteur

Enceinte en verre pour la décharge  
Porte échantillon

Manomètre automatique  
lié à la pompe

Pompe primaire pour la création du vide



Figure 3.5: Dispositif du montage du traitement de surface

A la fin du traitement, et après avoir diminué la pression de l'enceinte à la pression atmosphérique (par dépression), les échantillons traités sont retirés de la machine puis stockés de la même manière que les échantillons non traités.

### 3.5. Analyse physicochimique de l'eau de pluie :

L'eau de pluie utilisée dans cette étude a été collectée dans la région de Tizi Ouzou,

embouteillée par la suite dans des bouteilles en polypropylène, gardée au réfrigérateur pour sa conservation [67]. L'analyse de cette eau de pluie a été effectuée par un auto analyseur à flux continue, nous donne sa composition chimique donnée dans les tableaux (3.4) et (3.5):

➤ *Tableau 3.4: Tableau donnant la minéralisation globale de l'eau de pluie :*

pH	Conductivité (ms/cm)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/)	Na <sup>+</sup> (mg/)	K <sup>+</sup> (mg/)	Cl <sup>-</sup> (mg/)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/)	HCO <sup>3-</sup> (mg/l)	CO <sup>3-</sup> (mg/l)
6,2 1	0,15	23	trace	4	7	11	22	31	0
SiO <sub>2</sub> (mg/l)		TH (°f)			TAC (°f)			TA	
1,21		6			3			0	

➤ *Tableau 3.5 : Paramètres de la pollution de l'eau de pluie analysée :*

Ammonium NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	Nitrite NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Nitrate NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)
0,02	néant	11,93

### 3.6. Tests d'immersion dans la solution corrosive

Le milieu corrosif est constitué par une solution d'eau de pluie acidulée avec de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différents p H 3,5 - 4,5- 5,5 et 6 obtenus par l'addition de l'acide sulfurique dilué.

L'ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué (à des volumes différents) à l'eau de pluie permet d'obtenir alors des solutions corrosives aux différentes valeurs de pH avec une solution témoin constituée de l'eau de pluie seule.

### 3.7. Mesure du pH

Le pH est évalué avec un pH mètre. Ce montage comprend une sonde (elle même constituée d'électrodes). Après avoir plongé cette sonde dans la solution, la valeur du pH est affichée directement par l'appareil. Le pH du mélange ainsi obtenu est mesuré à la température ambiante.

### 3.8. Evaluation de la Perte de masse

Après avoir préparé une série d'échantillons de chaque métal ayant subi une première pesée à blanc ( $m_0$ ) à l'aide d'une balance numérique, ils sont immergés par la suite dans des solutions de l'eau de pluie acidulée pour différentes valeurs de pH 3,5- 4- 4,5 et 6,5 respectivement. Une seconde pesée des échantillons après l'immersion en fonction de temps pour chaque jour pendant 30 jours, afin de suivre l'évolution de la corrosion.

La perte de masse est évaluée par le calcul du changement du poids moyen pour chaque type divisé par la surface mesurée de l'éprouvette. Ce qui traduit la dissolution des métaux dans le milieu d'immersion.

Les mêmes expériences ont été également faites sur des échantillons traités avec le plasma d'oxygène.

La mesure de la perte du poids a été réalisé à l'aide d'une balance numérique de marque KERN et de type ALS220-N. Des mesures ont été prises avec une incertitude de 0.1 mg pendant un mois par une immersion en continu.

La perte de masse est évaluée par le calcul du changement du poids moyen pour chaque type, divisé par la surface mesurée de l'éprouvette.

$$\Delta p = \frac{P_f - P_i}{s} \quad (3.1)$$

$p_f$  : Poids final après immersion qui correspond à un temps donné

$p_i$  [mg]: Poids initial qui correspond au poids avant immersion.

$s$  [cm<sup>2</sup>]: Surface de l'éprouvette

Cette perte de poids traduit la dissolution des métaux dans le milieu d'immersion.

### **3.9. Techniques d'analyses**

Cette étude de corrosion a été évaluée par la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, ainsi que par la diffraction des rayons X.

#### **3.9.1. Microscopie métallographique**

L'examen micrographique a pour but principal la mise en évidence de l'état de surface des éprouvettes attaquées par la solution corrosive en fonction de temps.

Ces différentes analyses ont été effectuées grâce à l'utilisation d'un microscope optique muni d'un logiciel Analysis de type Archimed qui permet de lire et sauvegarder les images sur le micro-ordinateur.

### **3.9.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la texture microscopique des matériaux. L'observation de nos échantillons par MEB a été réalisée avec un microscope JEOL JSM 6830, ce dernier est équipé d'un dispositif de microanalyse par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie EDS.

L'analyse EDS permet de déterminer et caractériser les éléments présents très localement dans la couche de corrosion. Ils sont notamment utilisés pour l'étude de la teneur en polluants dans certaines zones ou pour la réalisation de profils de concentration. Les échantillons sont maintenus sur le porte échantillon à l'aide d'un scotch spécial conducteur.

### **3.9.3. Diffraction des rayons X (DRX)**

Elle consiste à étudier l'évolution de la structure cristallographique des échantillons.

Des éprouvettes des trois métaux ont été plongées dans la même solution d'attaque pour chaque pH. Une plaque immergée et attaquée de chaque solution a été prélevée en fonction du temps d'immersion.

La diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre de marque BRUKER AXS, modèle D8 ADVANCE. Le tube de rayons X est à anticathode en cuivre dont la longueur d'onde  $\lambda=1,5406\text{\AA}$ . Les diffractogrammes sont interprétés à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT Socabim de Siemens en utilisant la base de données des fichiers JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées.

### **3.9.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)**

L'objectif de l'analyse par spectrophotométrie est la détermination de la nature de tous les éléments contenus dans une solution donnée.

Nous avons effectué des d'autres expériences afin de déterminer les teneurs de métaux retrouvés dans les solutions d'attaques par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) ; Pour cela nous avons immergé des éprouvettes traités par plasma et non

traités de chaque métal dans des bocaux de 1litre, un volume de 20ml a été prélevé de chaque solution (à des différentes valeurs de pH) pour différentes durées d'immersions (en jours). Ces solutions prélevées sont ensuite conservés au réfrigérateur avant d'effectuer les analyses.

Dans ce chapitre nous présenterons tous les résultats d'analyse (perte de poids, microscopie optique, MEB et de la diffraction des rayons X) pour les trois métaux étudiés.

#### 4.1. Fer :

##### 4.1.1. Perte de masse :

Les résultats de la perte de poids sont donnés par les figures 4.1.a, b et c.

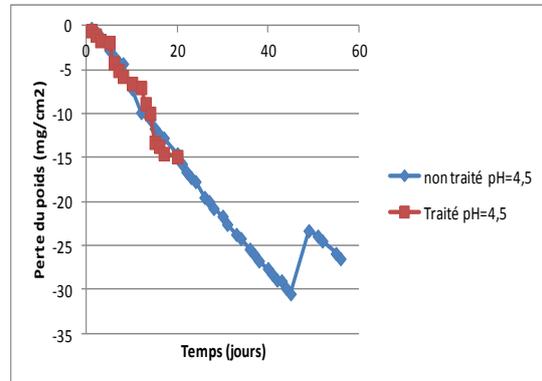
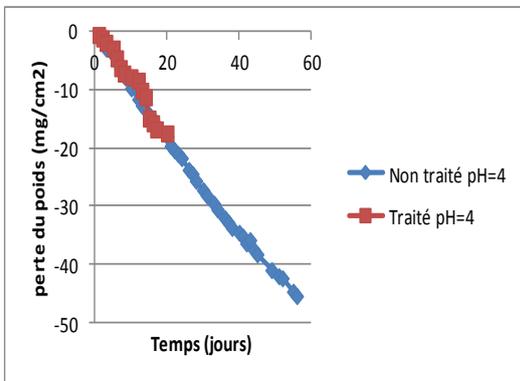


Figure 4.1. a : Perte du poids du fer traité et non traité à  $pH=4,5$  (à gauche)

Figure 4.1.b : Perte du poids du fer à  $pH=6,5$

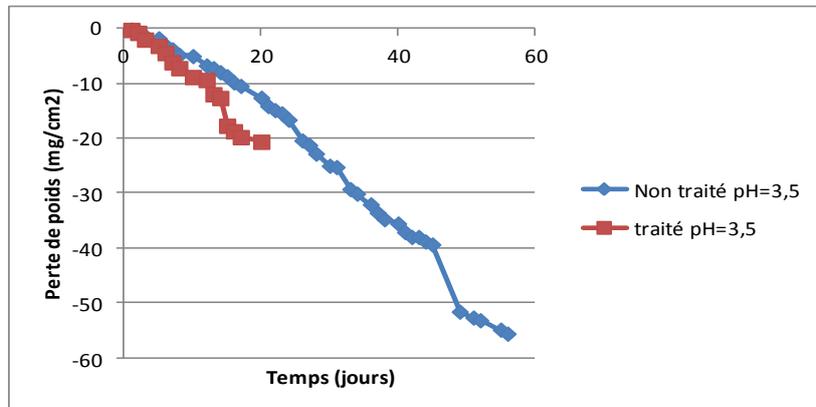


Figure 4.1.c : Perte du poids du fer à  $pH=3$

Une perte de poids linéaire est observée pour tous les graphes que ce soit pour le fer traité par plasma d'oxygène ou non traité. D'après la figure (a) nous remarquons que les deux allures sont superposées donc le plasma d'oxygène n'a pas eu d'influence sur le fer. Ceci s'explique par l'insuffisance du temps de traitement. Par contre nous remarquons dans la figure (b) une croissance subite de la perte après le 46<sup>ème</sup> jour.

Lorsque nous superposons les trois graphes en un seul, nous obtiendrons le suivant :

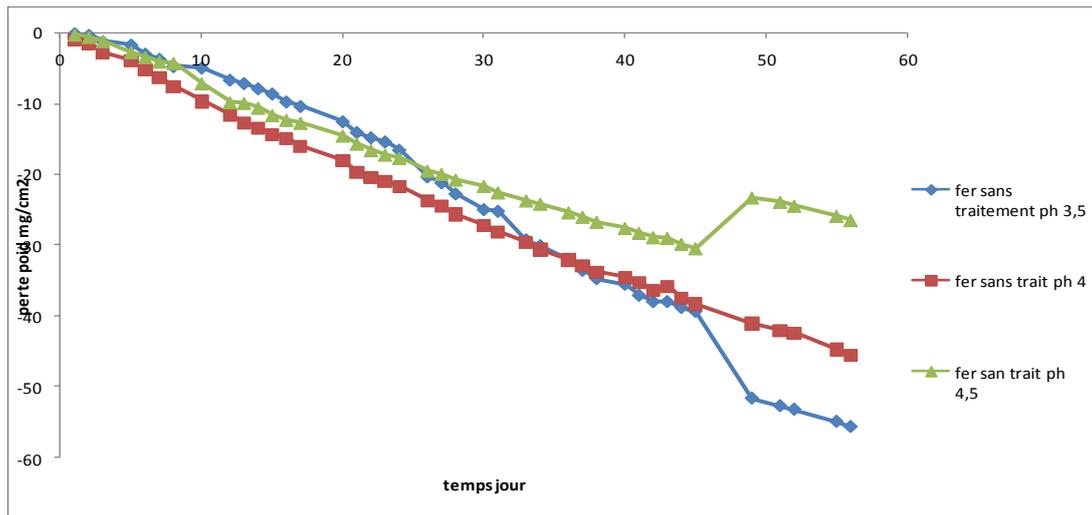


Figure 4.2 : Graphe global de la perte de masse du fer à pH = 3 ; 4 ; 4,5 respectivement

Cette figure donne les pertes du poids de chaque solution. Nous pouvons décortiquer le graphe en trois intervalles comme ceci :

➤ **De 1 jusqu'aux 26 jours :** nous remarquons que toutes les courbes ont le même comportement caractérisée par une décroissance pendant les quarantaines premiers jours.

➤ **De 26 jusqu'aux 45 jours :** les solutions ayants un pH > 4 ont le même comportement, avec une faible perte du poids durant toute cette période, par contre à pH=3,5 le comportement est différent.

➤ **De 45 jours et plus:** une augmentation de la perte de poids pour un pH inférieur à 4. Le phénomène observé après le 45<sup>ème</sup> jour peut s'expliquer par une repassivation de l'acier, phénomène à priori accentué par la diminution du pH.

L'étude de S. Beretta et al [68] sur la corrosion de fer des rails a montré que le fer est fortement affecté par la pluie acide.

#### 4.1.2. Analyse par microscopie optique

Les images (4.3 : A, B, C, D) montrent la morphologie des éprouvettes immergées dans des solutions à pH=3 à différentes périodes pour un grossissement de (100X).

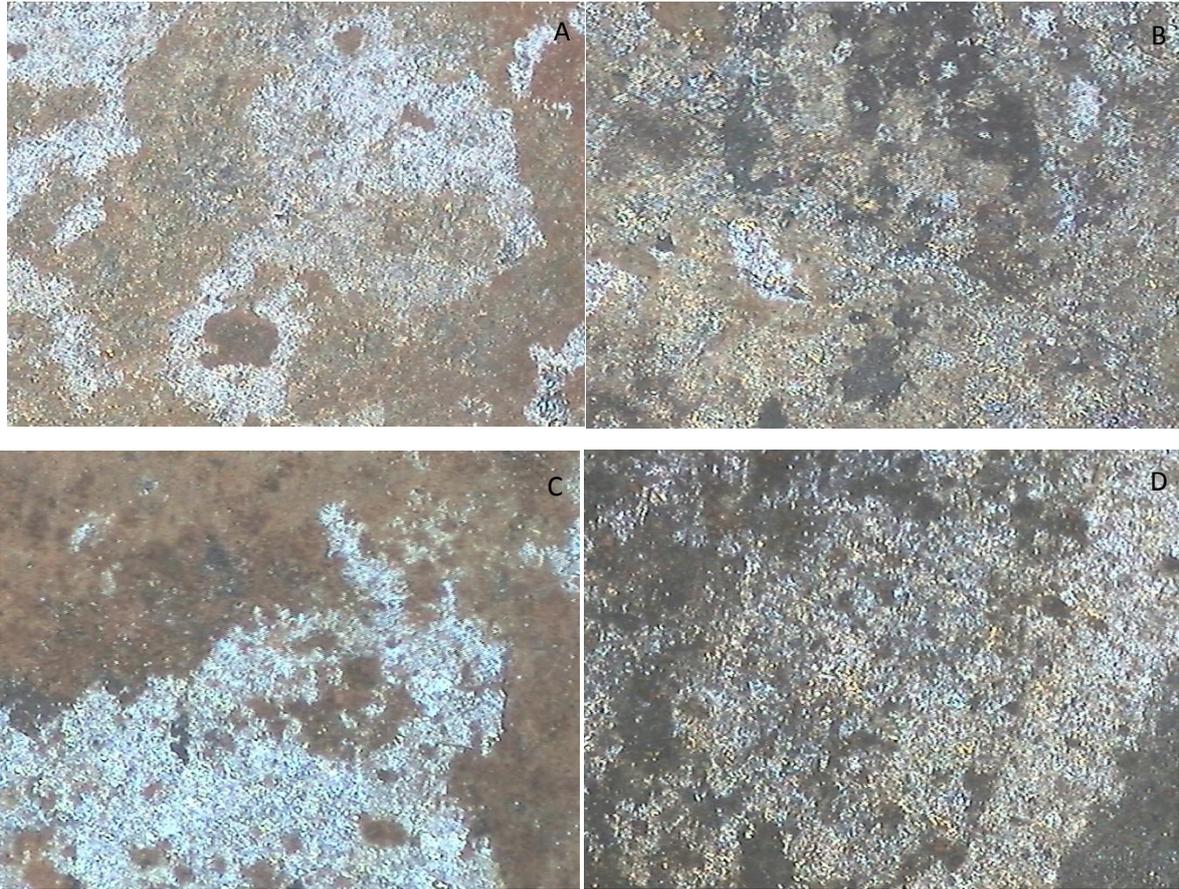


Figure 4. 3 : (A) Micrographie du fer immergé après 5 jours d'immersion, (B) après 15 jours, (C) après 22 jours, (D) après 31 jours d'immersion (grossissement 100X)

On constate sur ces figures la formation de piqures dès les premiers jours suivant l'immersion, comme le montre la micrographie de la figure (A) prise cinq jours après l'immersion. La densité de piqures augmente avec le temps d'immersion (figures (B) et (C)). Au-delà de trois semaines environ, la surface est complètement endommagée et est recouverte presque totalement d'une couche de rouille. Celle-ci est néanmoins détachable (figures (D)).

#### 4.1.3. Etude topographique par MEB

Les micrographies suivantes résument l'essentiel des observations réalisées par microscopie électronique à balayage pour les trois métaux étudiés.

Les figures suivantes montrent des micrographies obtenues par MEB et correspondant à des échantillons de fer immergé en milieu acide à différentes périodes.

La micrographie de la figure 4-4 (a) est obtenue sur un échantillon immergé pendant 68 jours dans de l'eau de pluie non acidifiée. Le pH de cette eau de pluie naturelle a été trouvé égal à 6,5. Cette figure met en évidence la formation d'un mince dépôt de rouille uniforme sur la

surface et on constate aussi l'absence de piqûres de corrosion. La figure 4-4 (b) est un agrandissement de la région encadrée dans la figure (a).

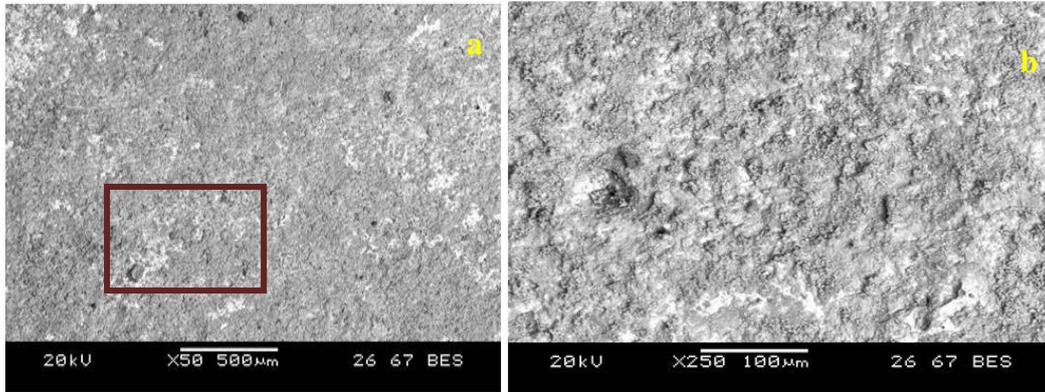


Figure 4.4 : Image d'un échantillon de fer immergé pendant 68 jours à pH =6,5 à différents grossissement (a) et (b)

La réaction chimique superficielle qui a lieu est la suivante :



Par la suite



La micrographie de la figure 4.5 est obtenue sur un échantillon de fer immergé dans une solution de l'eau de pluie acidifiée à pH=3 pendant 15 jours.

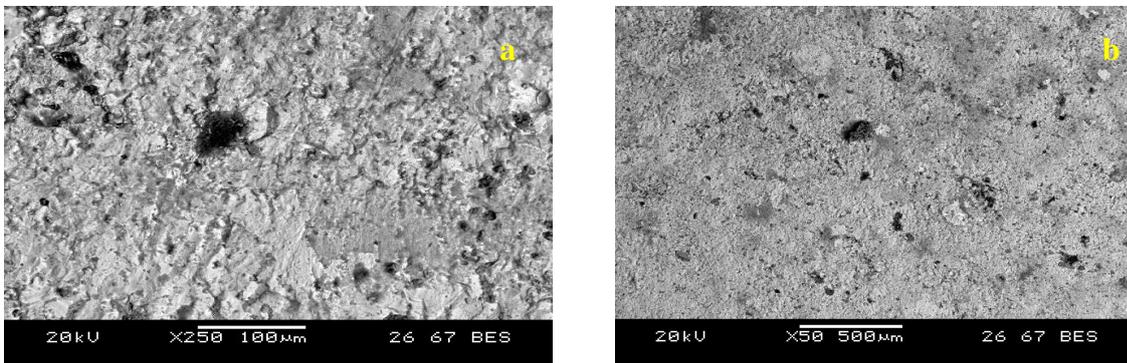


Figure 4.5 : Image d'un échantillon de fer immergé pendant 15 jours à pH=3 à différents grossissement (a) et (b)

On constate sur cette figure un début d'apparition de piqures de corrosion. Celles-ci sont cependant de faibles de dimensions et une densité relativement faible. Pour des expositions prolongées pour le même pH, on observe une modification notable de la morphologie de la surface des échantillons.

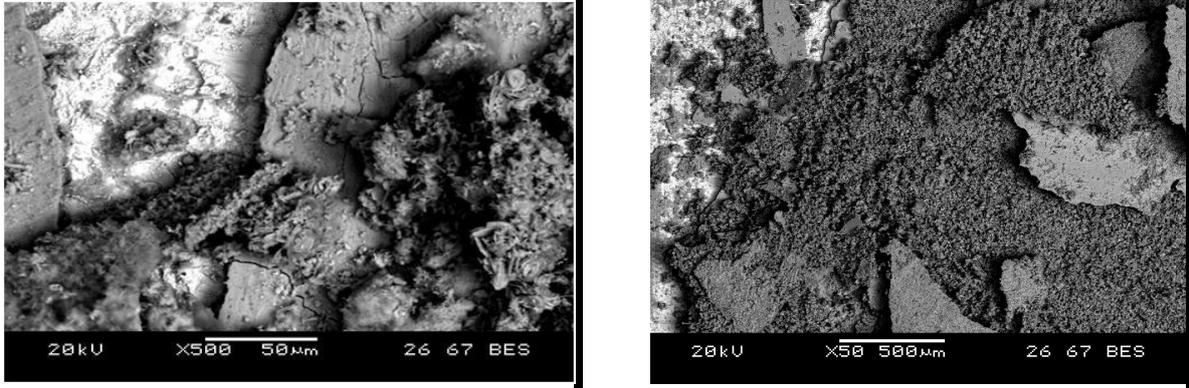


Figure 4. 6 : Micrographie d'un échantillon de fer immergé pendant 22 jours à pH =3

Ainsi à pH = 3 pour des durées d'immersions de 22 jours (figure 4.6), la corrosion se généralise sur toute la surface. Les dépôts de rouille et autres produits de corrosion sont toujours visibles sur la surface de l'échantillon, sans pour autant recouvrir la totalité de la surface. La corrosion s'infiltré dans ce cas à travers les grains du substrat pour se transformer en corrosion intragranulaire.

Donc le taux de la corrosion augmente plus rapidement dans une solution très acide et les oxydes sont obtenus par la transformation des attaques de corrosion sur la couche superficielle.

#### 4.1.4. Résultats et interprétation des Analyses par l'EDS

Les graphes suivants donnent les résultats de l'analyse du fer par l'EDS. Ces résultats ont été obtenus après immersion des échantillons dans la même solution (eau de pluie acidulée dont le pH égal à 3) pour des périodes différentes.

La figure 4.7 donne le spectre EDS du fer immergé dans la solution d'eau de pluie acidifiée à pH=3 pendant une durée de 2 jours.

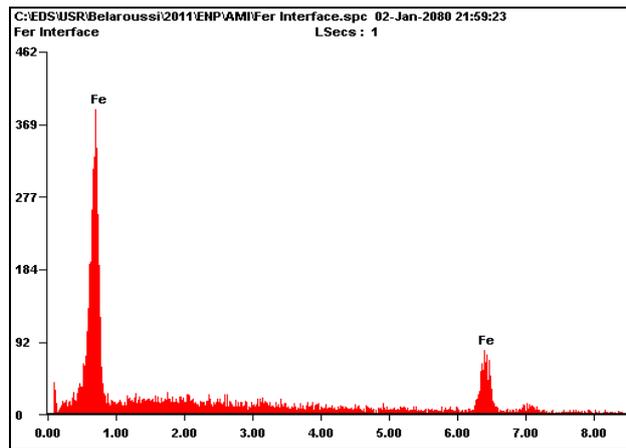


Figure 4.7 : Spectre EDS du fer immergé pendant 2 jours à pH= 3

La composition du fer immergé pendant 2 jours dans la solution corrosive est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 4.1 : la composition chimique du fer immergé pendant 2 jours à pH=3 :

élément	Wt (%)	At (%)
Fe K	100.00	100.00

Nous n'avons pas observé de pics d'oxygène après deux jours d'immersion ce qui explique que l'attaque a été légère dans les premiers jours d'immersion et elle n'a aucune influence sur le poids.

L'analyse de la composition du fer immergé pendant 10 jours à pH= 3 a résulté ceci :

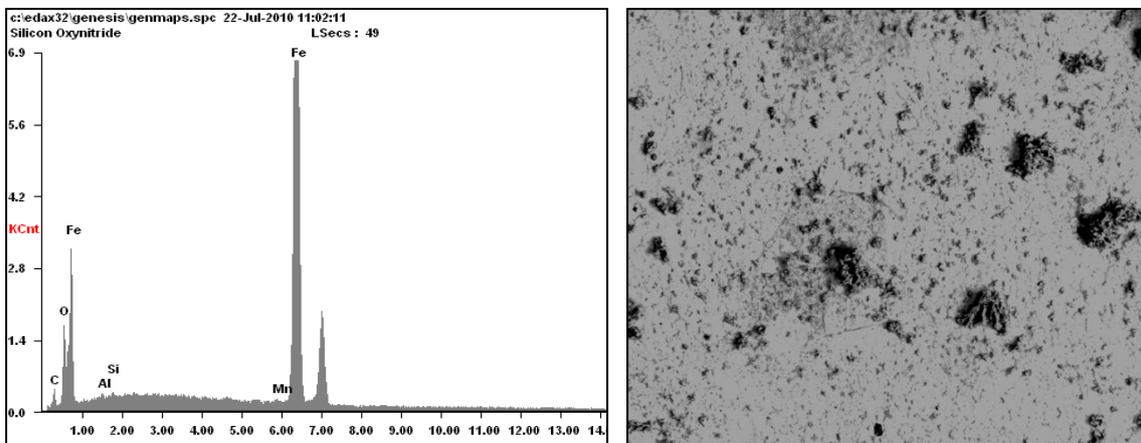


Figure 4.8 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution corrosive pendant 10 jours associé au spectre EDS à pH=3 (partie claire)

Tableau 4.2 : Composition chimique superficielle du fer immergé pendant 10 jours à pH= 3 (partie claire)

élément	C (K)	O (K)	Al (K)	Si (K)	Mn (K)	Fe (K)
Wt %	7,50	8,40	00,45	00,29	00,43	82,94
At %	23,39	19,67	00,63	00,38	00,29	55,64

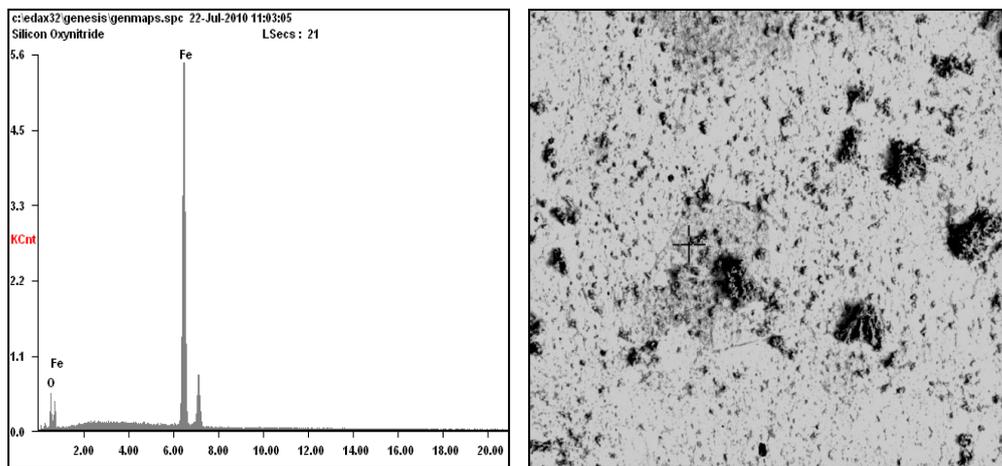


Figure 4.9 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution corrosive pendant 10 jours associée au spectre EDS à pH=3 (partie foncée)

La composition du fer immergé pendant 10 jours dans une solution d'eau de pluie à pH=3 est donnée par le tableau 4.3.

Tableau 4. 3 : Composition chimique du fer immergé dans une solution corrosive pendant 10 jours par l'analyse EDS à pH=3 (partie foncée) :

élément	Wt%	At%
O K	5,91	17,99
Fe K	94,09	82,01

Nous remarquons que le fer après 10 jours d'immersion a commencé à s'oxyder, selon l'analyse qui a été faite dans la partie foncée, le résultat donné consiste uniquement en l'oxyde de fer. Une analyse EDS effectuée sur la partie claire montre que cette région correspond globalement à du fer pur.

La figure 4.10 montre la micrographie obtenue par microscopie à balayage d'un échantillon du fer immergé dans de l'eau de pluie acidifiée à pH=5 pendant une durée de un mois. On remarque l'absence de piqurations malgré un temps prolongé d'immersion. En revanche, on constate la formation de dépôts en surface. Afin d'identifier la nature de ces dépôts, nous avons effectué des analyses de l'EDS en différents endroits sur la surface de l'échantillon. Le

graphe de la figure 4.10 (b) représente un spectre EDS obtenu sur la partie claire de la figure 4.10 (a).

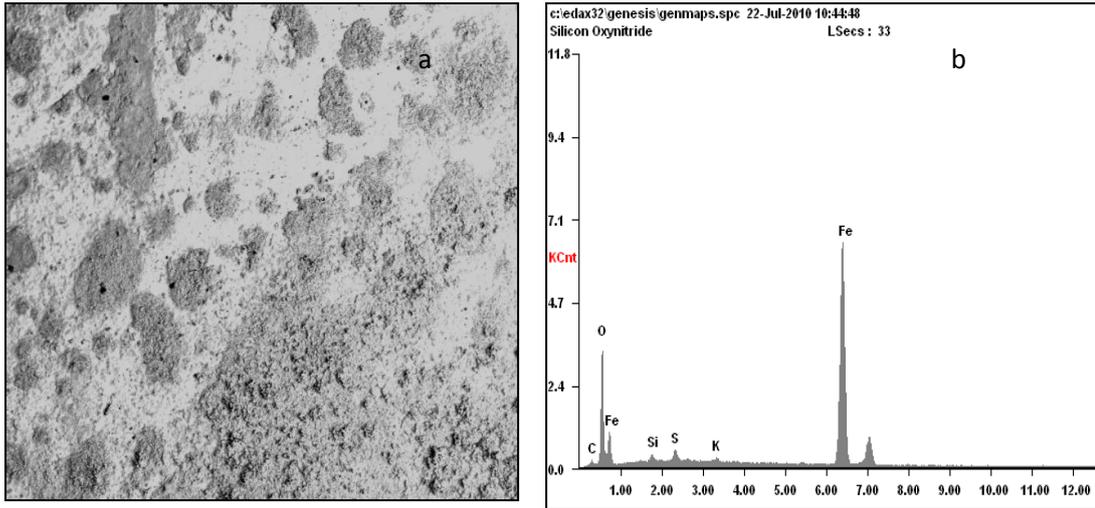


Figure 4.10 : Morphologie de la surface du fer immergé dans une solution corrosive pendant un mois associé au spectre EDS à pH= 5 (partie claire)

On note sur ce spectre essentiellement la présence de fer et d’oxygène. La composition précise est donnée par le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Composition chimique du fer immergé pendant un mois (partie claire) à pH=5 :

élément	C (K)	O (K)	Si (K)	S (K)	K (K)	Fe (K)
Wt %	06,73	27,02	00,86	01,44	00,43	63,51
At %	16,13	48,63	00,88	01,30	00,32	32,74

La concentration atomique de l’oxygène dépasse celle du fer ceci explique que la partie foncée correspond à l’oxyde de fer (rouille) qui s’est déposée sur le métal.

La surface de l’échantillon est complètement attaquée par la solution corrosive, l’analyse sur la surface claire qui correspond à la surface du métal lui-même donne la présence de l’oxyde de fer. D’après les concentrations atomiques du fer et de l’oxygène du tableau nous pouvons prédire que l’oxyde formé est l’hématite  $Fe_2O_3$ .

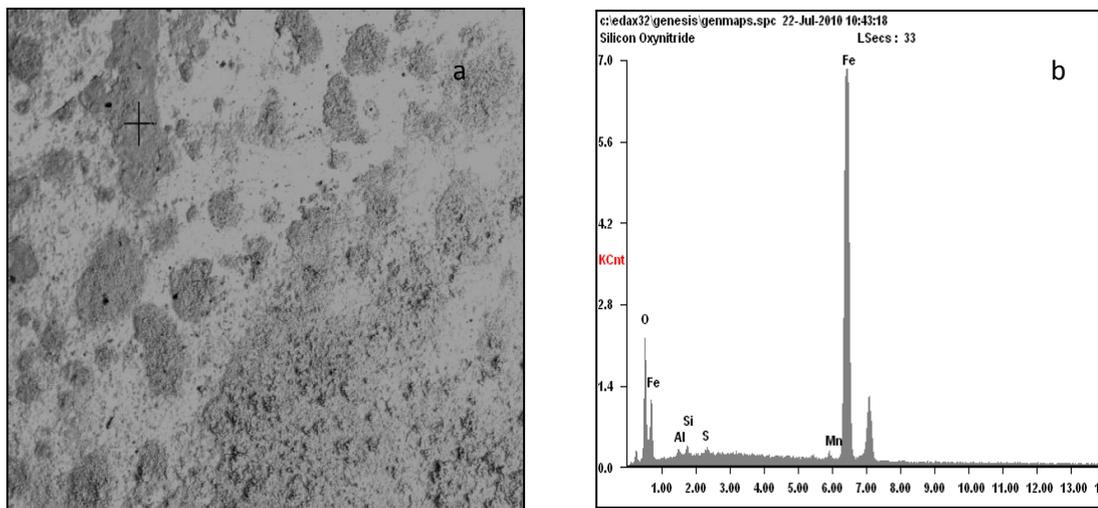


Figure 4.11 : Morphologie de la surface par MEB (a) du fer immergé dans une solution corrosive pendant un mois associé au spectre EDS (b) à pH=5 (partie foncée)

De ces observations en microscopie électronique on s'aperçoit que le pH n'a pas une grande influence mais en revanche c'est le facteur temps d'immersion qui joue un rôle dans la corrosion du fer. Ceci explique les observations faites sur les courbes de dissolutions (figure 4.2).

#### 4.1.5. Analyse par diffraction par les rayons X (DRX)

Les figures ci après montrent les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de fer immergé dans de l'eau de pluie. La figure 4.7 montre le spectre de diffraction de l'échantillon de fer immergé dans l'eau de pluie naturelle (dont le pH est égal à 6,5) pendant une durée de 68 jours, (Intensité=f(2θ)).

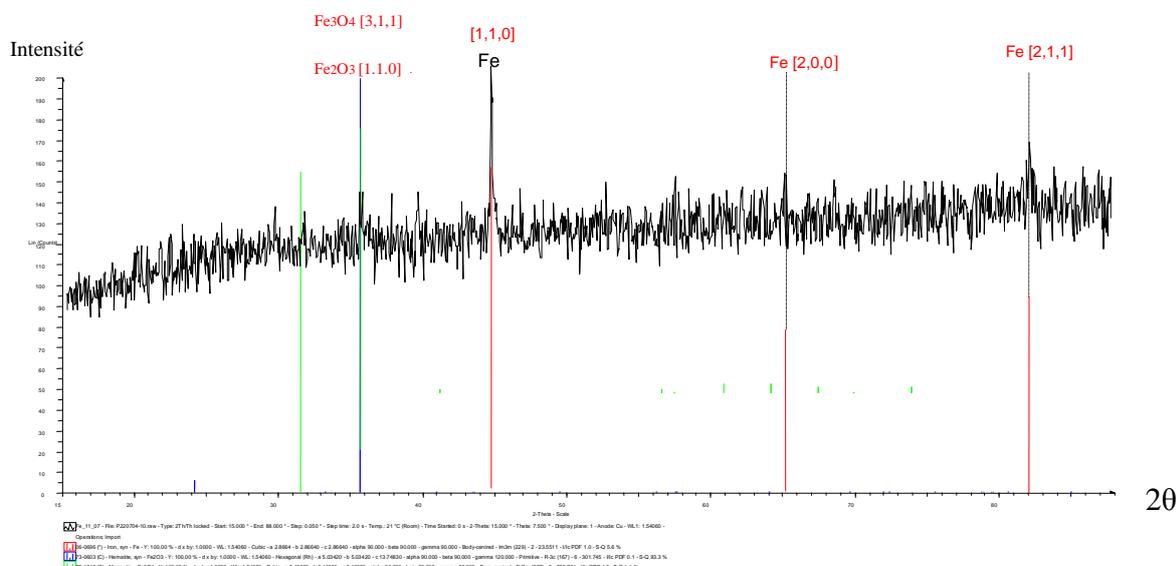


Figure 4.12 : Diagramme de la diffraction des rayons X du fer immergé pendant 68 jours à pH=6,5

Après immersion d'une durée de deux mois, on obtient des diagrammes de diffraction diffus, ce qui montre le manque de cristallinité de la couche superficielle, néanmoins une apparition des pics de diffraction dont le plus intenses (100%) est à  $44,9^\circ$  qui correspond au substrat en fer. La présence du fer est confirmée par la présence des pics à  $65^\circ$  et  $82^\circ$ . Par ailleurs les intensités de ces pics coïncident avec celles données par le fichier ASTM (voir annexes).

Une observation attentive du spectre permet de mettre en évidence un petit pic à  $35,4^\circ$  et qui correspond à la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Le spectre suivant donne le diagramme de la diffraction des rayons X du fer immergé dans de l'eau de pluie acidulée dont le  $\text{pH}=3$  pendant un mois.

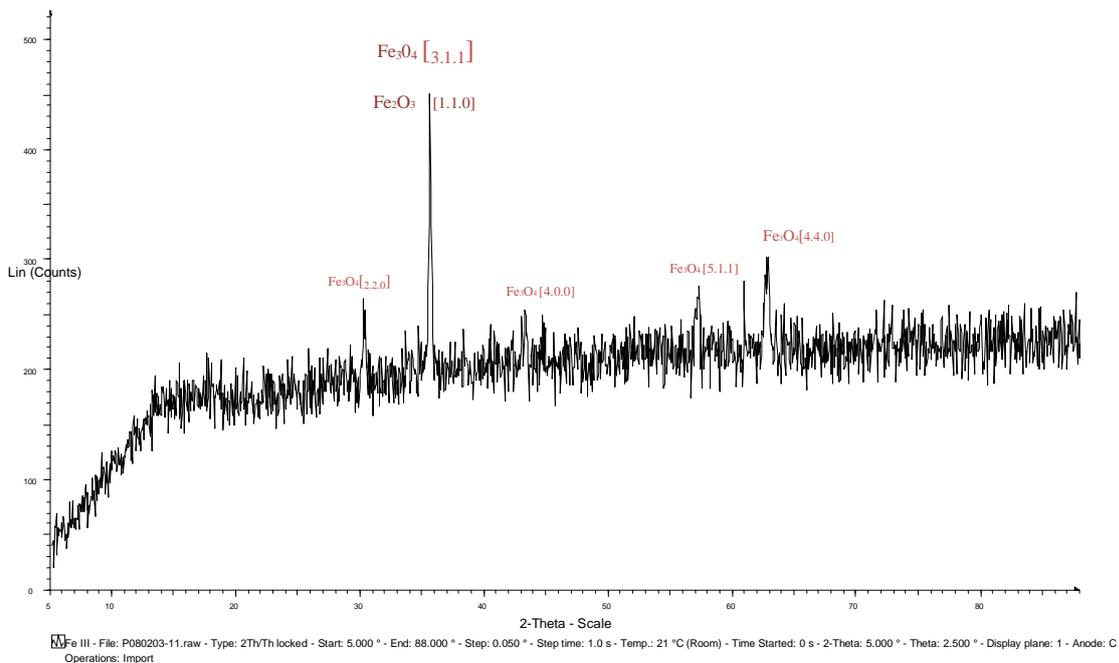


Figure 4.13 : Diagramme de diffraction des rayons X du fer immergé pendant un mois à  $\text{pH}=3$

Pour des  $\text{pH}$  plus faibles, on observe essentiellement la formation de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite) comme le montre la figure 4.13.

Le degré de la cristallisation est meilleur et les intensités des pics sont en parfait accord avec celles données par la fiche ASTM. Cependant, l'existence de la phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est pas à exclure. En effet, cet oxyde possède un seul pic de diffraction à  $35,6^\circ$  et donc superposable au pic le plus intense de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 4.1.6. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Lors de la dissolution, des atomes quittent leurs positions de demi-cristal et ils subissent une ionisation et une hydratation. Deux mécanismes peuvent provoquer ce phénomène :

L'atome ionisé passe directement en solution sous forme hydratée ;

L'atome passe du site de demi-cristal à une position d'adsorption par diffusion superficielle, il subit ensuite une ionisation et une hydratation [23].

Les concentrations des dissolutions du fer sont présentées dans les graphes qui suivent :

La figure 4.14 représente la concentration du fer non traité immergé dans de la solution de l'eau de pluie naturelle à pH= 6,5.

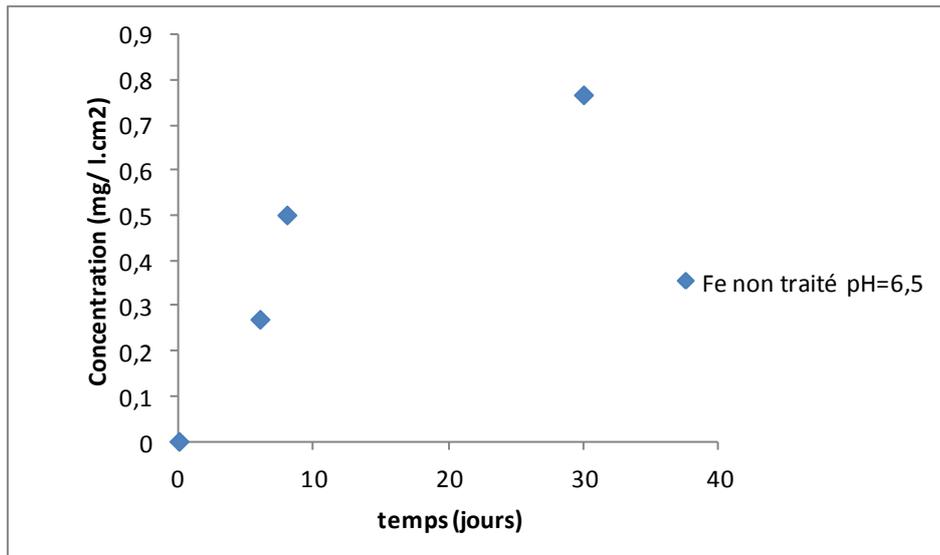


Figure 4.14 : Graphe donnant la concentration du fer non traité à pH= 6,5 par la SAA

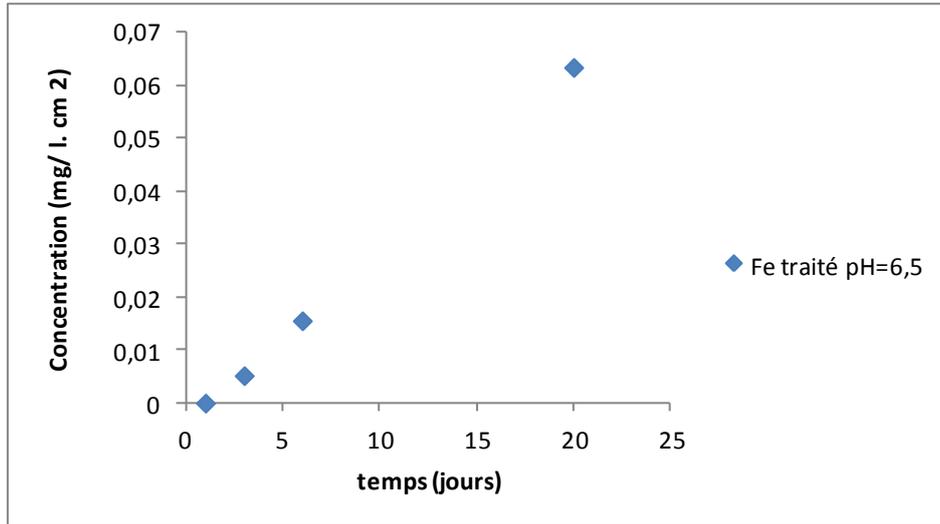


Figure 4.15 : Concentration du fer traité par plasma d'oxygène immergé dans de l'eau de pluie naturelle (pH=6,5)

Le graphe suivant donne la teneur du fer traité en fonction du temps à pH= 5,5

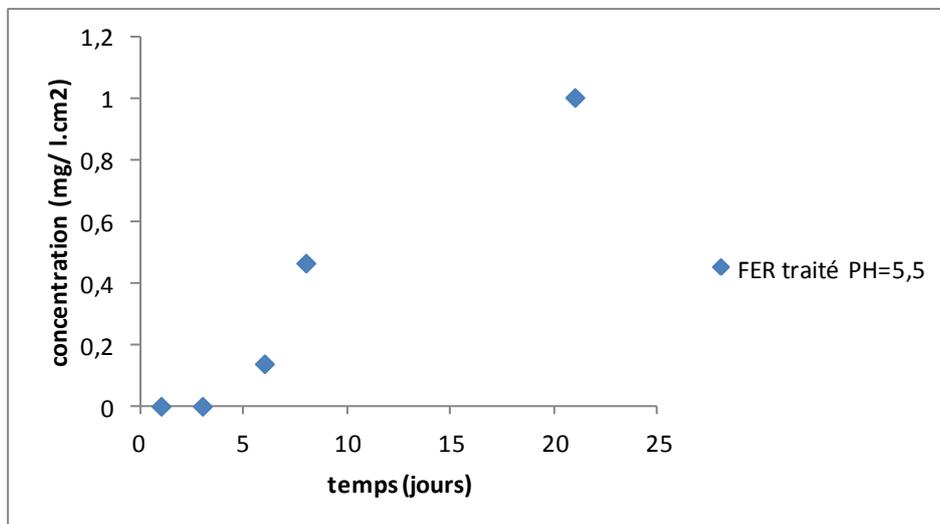


Figure 4.16 : Teneur du fer traité par plasma d'oxygène à pH= 5,5 en fonction du temps  
La dissolution du fer commence après le troisième jour qui augmente par la suite au cours du temps. Sa concentration arrive jusqu'à environ 1 mg/ l.cm<sup>2</sup>

La teneur du fer traité à pH= 3 est donnée par la figure 4.17

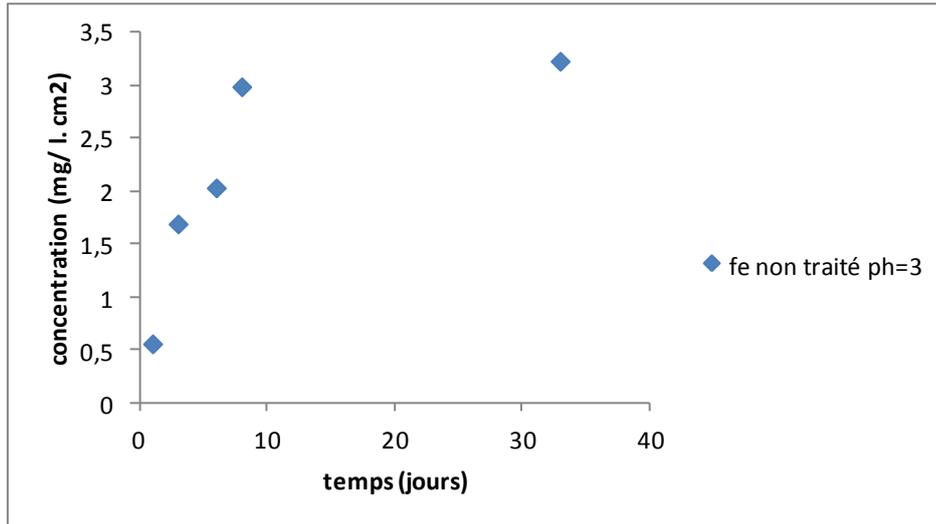


Figure 4.17 : Teneur du fer traité par plasma d'oxygène à pH= 3 en fonction du temps

L'allure des graphes de concentrations du fer en fonction du temps est la même. A pH = 6,5, la concentration du fer traité par plasma d'oxygène est comprise entre 0,005 et 0,07 mg/l, ceci explique une faible migration des ions du fer traité dans la solution. Par ailleurs, on peut prédire que le film protecteur empêche cette migration durant cette durée d'immersion.

Dans le cas du fer non traité, une augmentation de la concentration est marquée, ce qui explique la migration des ions ferriques dans l'eau de pluie.

A pH= 3, la concentration du fer traité par plasma d'oxygène augmente au cours du temps, elle varie entre 0,5 et 3,5 mg/l. cm<sup>2</sup>. Cette dernière valeur est plus importante dans la solution ayant pH= 3, donc on peut prédire que la migration est plus élevée lorsque la solution est très acide.

La dissolution du fer dépend du pH, Brockis et al [23], mettent en évidence dans leur étude la dépendance de la vitesse de la dissolution vis-à-vis du pH en expliquant le mécanisme de cette dissolution.

La croissance de la dissolution des ion de Fe<sup>2+</sup> confirme la diminution du poids de l'échantillon lors de la manipulation.

## 4.2. Cuivre

Dans le paragraphe suivant, nous exposons les principaux résultats obtenus par les tests de l'immersion du cuivre dans l'eau de pluie acidifiée avec de l'acide sulfurique.

### 4.2.1. Tests de dissolutions

Les figures suivantes représentent les variations de la perte de poids du cuivre n'ayant subi aucun traitement de surface. On constate que celle-ci se traduit plutôt par une augmentation de masse de l'ordre de comprise entre 0,10 et 0,15 mg/cm<sup>2</sup>. Cette absence de perte de masse signifie qu'il n'y a pas de phénomène de dissolution de cuivre pour des pH compris entre 4 et 7. En revanche, ce gain de masse peut laisser supposer la formation d'une couche superficielle.

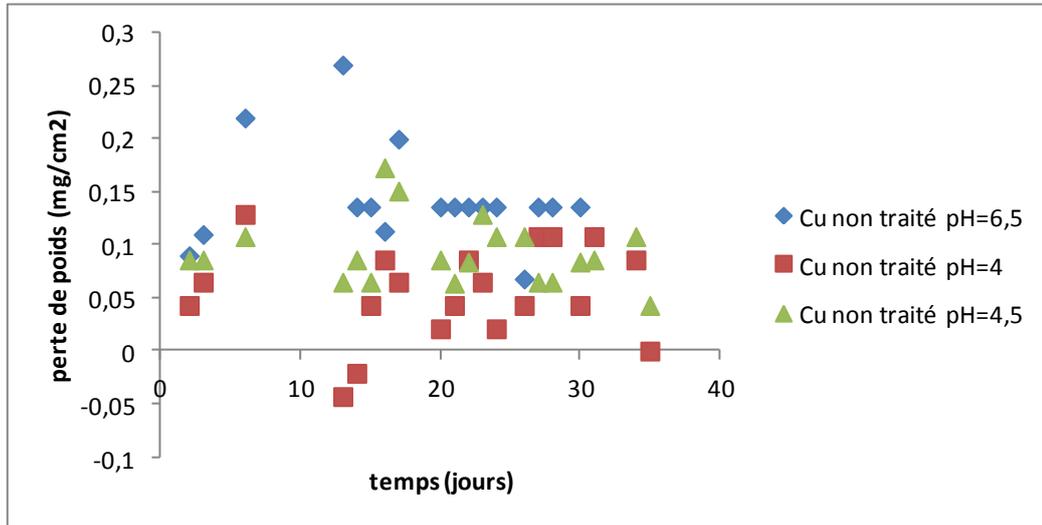


Figure 4.18 : Perte du poids cuivre sans traitement à différents pH

Le graphe 4.18 représente la perte du poids des échantillons de cuivre ayant subi un traitement de surface par plasma d'oxygène.

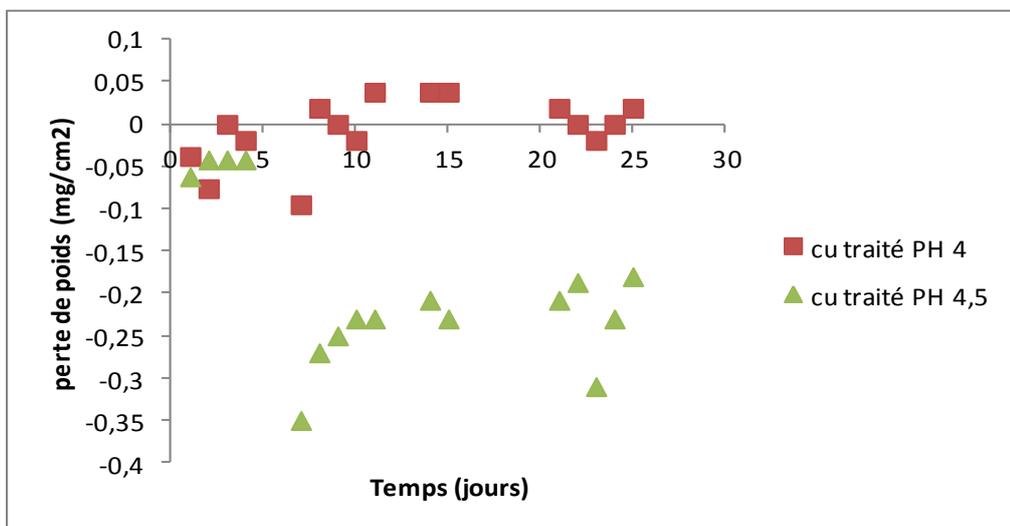


Figure 4.19 : Perte du poids du cuivre traité par plasma d'oxygène à pH= 4 et 4,5

On constate cette fois ci une perte de poids effective pour des pH supérieurs à 4. En revanche, on n'observe pas ce phénomène de perte de poids à pH 4, ce dernier peut être expliqué de la manière suivante. Lors de traitement par plasma d'oxygène il se forme une couche de passivation sur la surface du cuivre. Celle-ci empêche la formation de nouveaux composés superficiels car cette couche est elle-même stable.

Une stabilité est remarquée pour la solution à pH = 4 après le traitement, expliqué par l'absence de la perte de masse durant le temps d'immersion c'est-à-dire que cet échantillon n'a pas été attaqué à ce pH. Pour des pH plus bas la couche formée par plasma d'oxygène perd de son efficacité et on retrouve alors un comportement analogue à celui des échantillons non traités.

Il serait intéressant de constater que les principaux changements sur la surface se produisent pendant les dix premiers jours. Au-delà, on observe une certaine stabilité.

Les courbes des figures 4.20 montrent le comportement de deux échantillons de cuivre, l'un traité et l'autre non après immersion dans de l'eau de pluie à pH= 3,5. Ces deux courbes réalisées dans les mêmes conditions mettent clairement en évidence l'effet du traitement de surface par plasma d'oxygène.

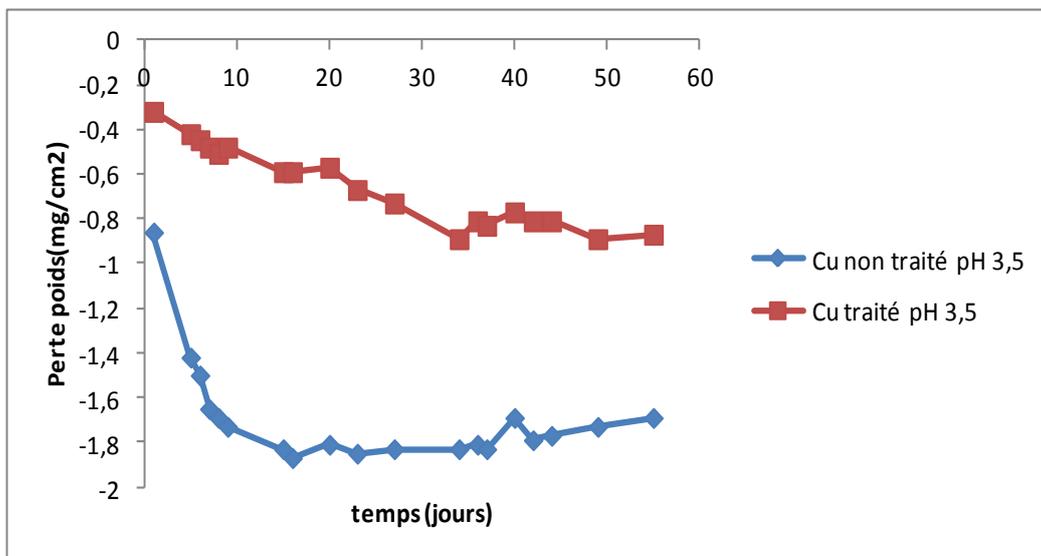


Figure 4.20 : Perte du poids du cuivre à pH= 3,5 traité et non traité

La perte du poids est pratiquement divisée par deux pour les échantillons traités. On constate par ailleurs que dans les deux cas on observe une perte et non un gain de masse comme cela a été observé précédemment. Ceci confirme l'hypothèse de la stabilité de la couche superficielle.

#### 4.2.2. Analyse métallographique

L'analyse métallographique des échantillons du cuivre est donnée par les figures 4. 21 (A, B, C et D) avec un grossissement (100X).

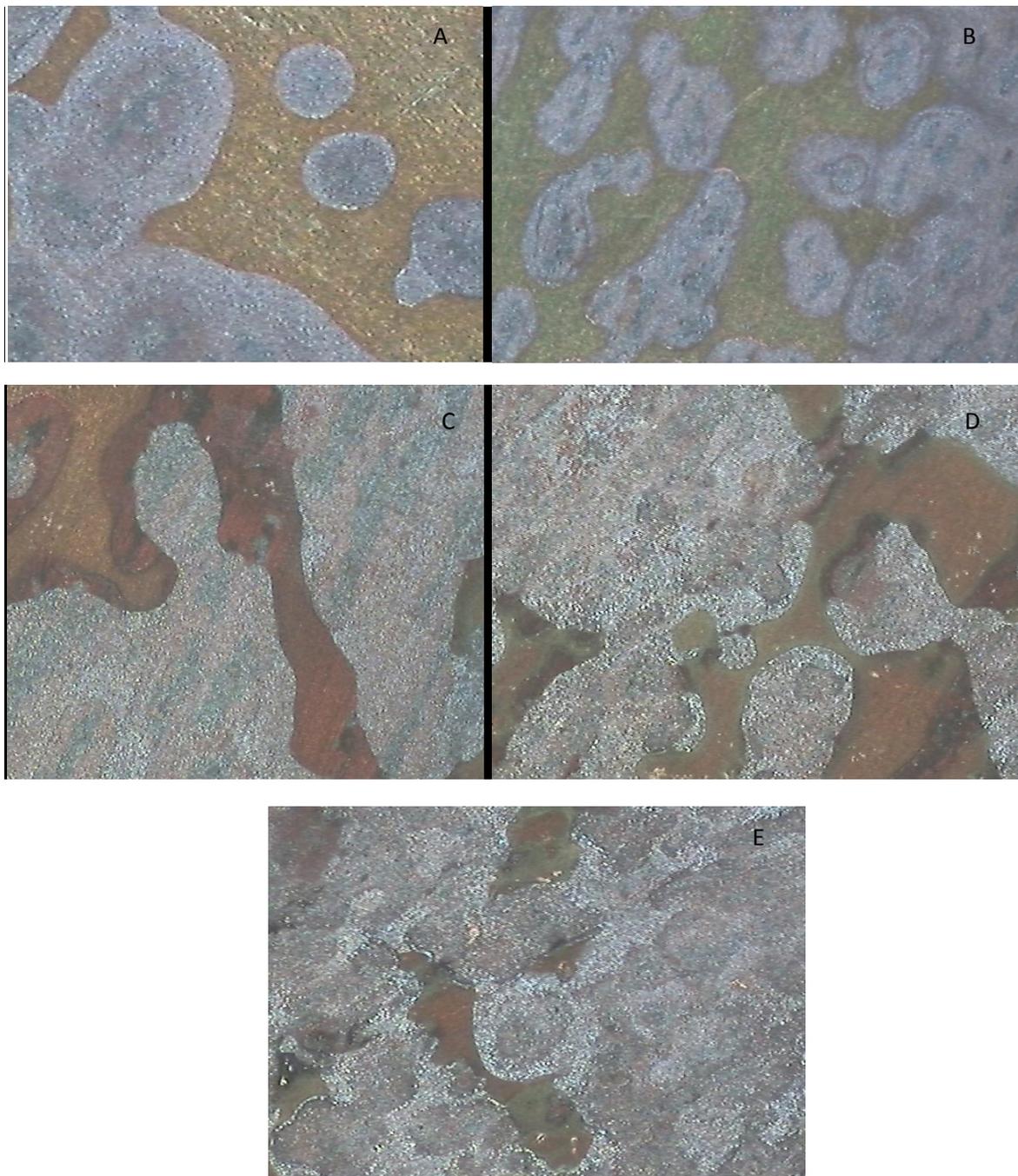


Figure 4.21: (A) Micrographie du cuivre immergé après 7 jours d'immersion, (B) après 10 jours, (D) après 17 jours, (E) après 31 jours d'immersion (grossissement 100X)

On constate sur ces figures qu'il y'a une transformation de la morphologie de la couche superficielle dès les premiers jours d'immersion en milieu acide, comme le montre la figure 4.18. (A) réalisée après sept jours d'immersion à pH 3. Cette transformation consiste en un gonflement de la couche superficielle. Ce phénomène s'accroît au cours du temps comme le montre la figure 4.21. (B) qui montre une attaque plus sévère. La densité des zones attaquées est plus importante. Ces zones s'élargissent et finissent par former de grands ilots comme le montrent les figures 4.21. (C) et (D) correspondant à une immersion de 15 et 22 jours. Par la suite l'attaque superficielle se généralise et conduit à la formation d'un film d'oxyde identifié comme étant du  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### 4.2.3. Analyse morphologique (MEB)

Les figures ci-dessous montrent les images morphologiques de la surface de cuivre après différentes périodes d'immersion dans des solutions ayant pH = 3 et 4.

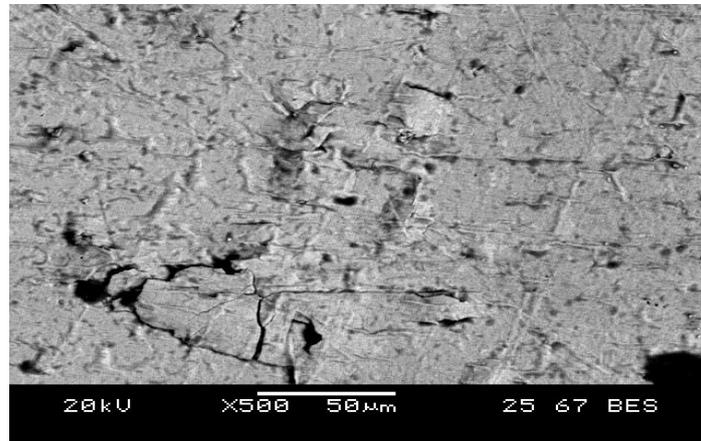


Figure 4.22 : Micrographie au MEB de la surface du cuivre à pH= 4 immergé pendant 22 jours

Sur la figure 4.22, nous constatons que l'attaque de la couche superficielle du cuivre commence sous forme d'un détachement de la surface qui se transforme par la suite en oxydes.

Dans la figure 4.23, On remarque un gonflement superficiel sur la surface du cuivre immergé dans une solution acidifiée pendant 7 jours à un nombre inférieur à celui observé dans la figure 4.25. Ces gonflements sont disposés aléatoirement sur toute la surface observée.

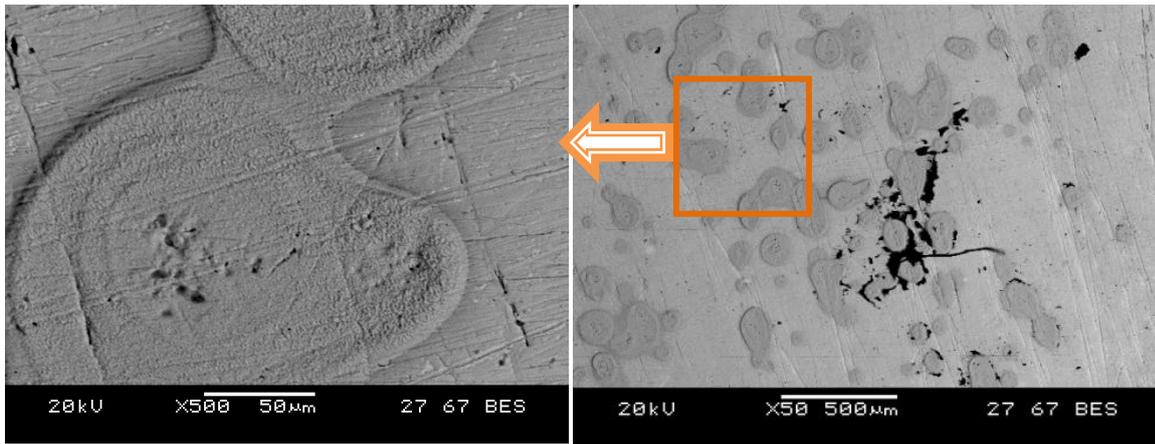


Figure 4.23 : Morphologie de la surface du cuivre immergé dans une solution à pH = 3 pendant 7 jours

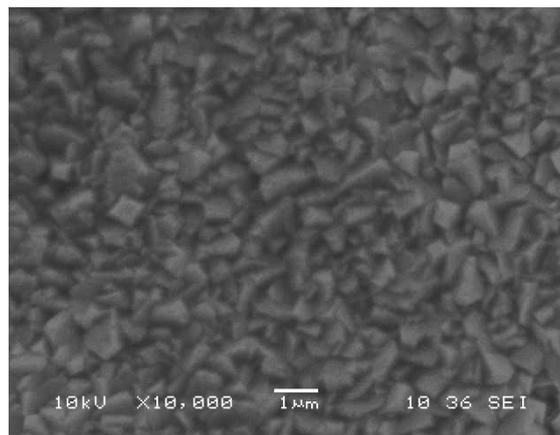


Figure 4.24 : Morphologie de la surface du cuivre immergé dans une solution à pH = 3 pendant 10 jours

La figure 4.24 donne la morphologie de la surface du cuivre immergé dans une solution acidifiée à pH=3 pendant 10 jours avec un grossissement de 10 000, l'attaque est observée sous forme de cristaux sur toute la surface analysée.

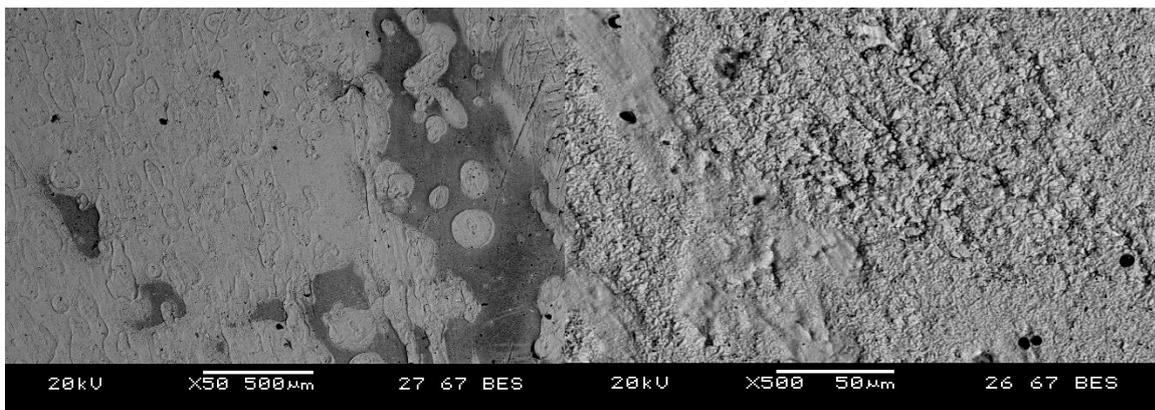


Figure 4. 25 : à pH =3 pendant 22 jours

Figure 4.26 : à pH= 3 après 31 jours

L'attaque du cuivre se traduit par la formation des gonflements superficiels dont les dimensions et le nombre augmente avec le temps d'immersion (figure 4.25). La surface de la figure 4.26 est complètement touchée par l'attaque de la solution acide. La pellicule superficielle finit par se détacher lorsque le temps d'immersion est élevé et pour des pH bas.

#### 4.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 4.27 montre le diagramme de diffraction de rayons X d'un échantillon de cuivre immergé pendant 31 jours à pH= 5. Ce diagramme met en évidence la présence des pics de cuivre et d'oxyde de cuivre.

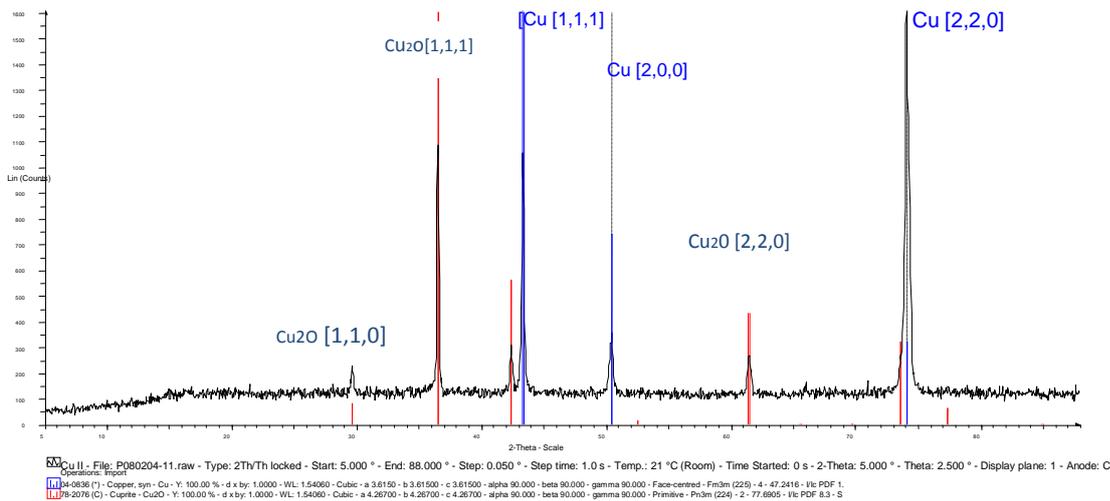


Figure 4. 27 : Diagramme de la diffraction des rayons X de cuivre immergé pendant 31 jours à pH= 5

La couche d'oxyde de cuivre qui s'est formée après une longue durée d'immersion dans la solution acide est le Cu<sub>2</sub>O (cuprite) qui représente la forme stable du cuivre [26]. Globalement, il y a une bonne concordance entre la position des pics observés et ceux donnés par le fichier ASTM. On note cependant que la raie qui apparaît à 2θ=74° a une intensité qui ne correspond pas à celle donnée par le fichier. En effet, celle-ci doit représenter 20% de la raie la plus intense pour le cuivre pur et aussi 20% dans le cas de la couche de Cu<sub>2</sub>O. Cette inversion des intensités des pics peut probablement provenir de l'attaque préférentielle de la face (111).

La figure 4.28 montre le diagramme de diffraction X d'un échantillon de cuivre traité par plasma d'oxygène. Ce spectre est essentiellement composé de trois pics apparaissant à 43,5°, 50° et 74°. Ces pics correspondent respectivement aux plans (111), (200) et (220). Par ailleurs, les intensités de ces pics concordent avec celles données par la fiche ASTM.

Une analyse fine de ce spectre permet de mettre en évidence un petit pic à 36°. Celle-ci correspond à la raie la plus intense de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

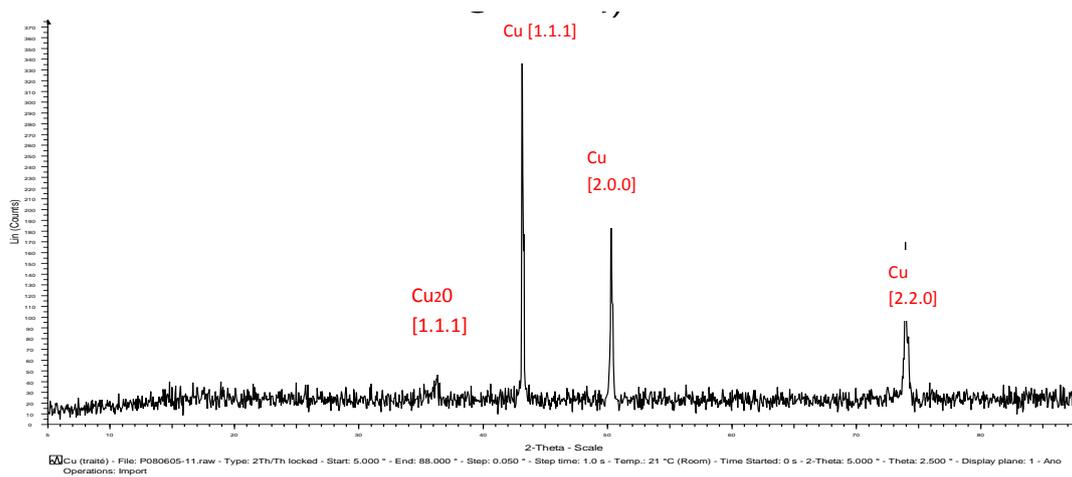


Figure 4. 28 : Diagramme de la diffraction des rayons X de cuivre traité par plasma d'oxygène sans immersion

Par ailleurs, une partie de l'oxygène implanté peut aussi diffuser dans le cuivre sans former de structure cristalline.

#### 4.2.5. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Les résultats de la SAA de l'élément cuivre sont tracés dans les graphes suivants.

La figure 4.29 donne les résultats de la SAA pour l'eau de pluie naturelle (pH=6,5)

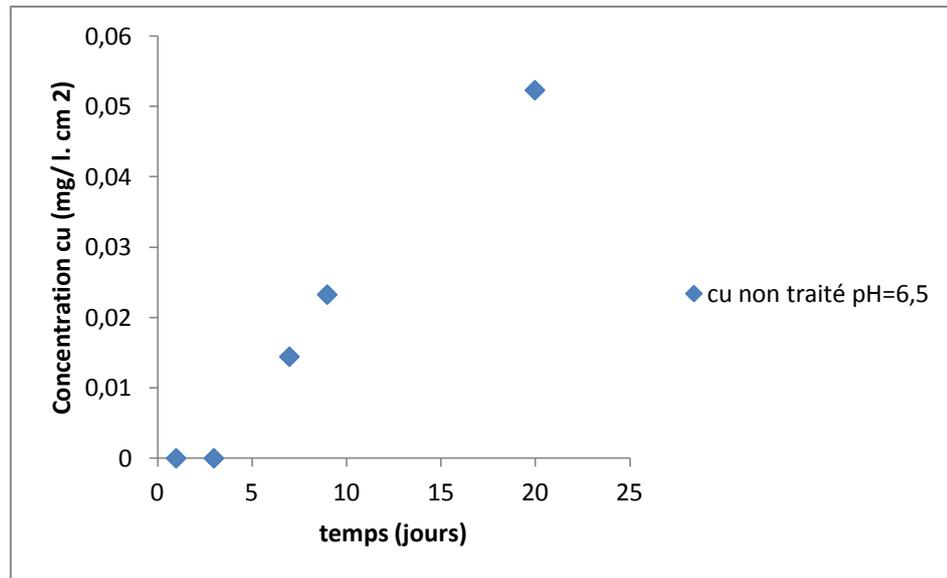


Figure 4. 29 : Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de cuivre non traité à pH=6,5

La concentration du cuivre commence à augmenter dès le troisième jour, sa valeur varie entre 0 et 0,06 mg/ l. cm<sup>2</sup>, ceci explique la migration des ions de cu<sup>2+</sup> vers la solution de la pluie acide naturelle.

La figure 4.30 montre la variation des valeurs de la concentration du cuivre en fonction du temps à pH=5,5.

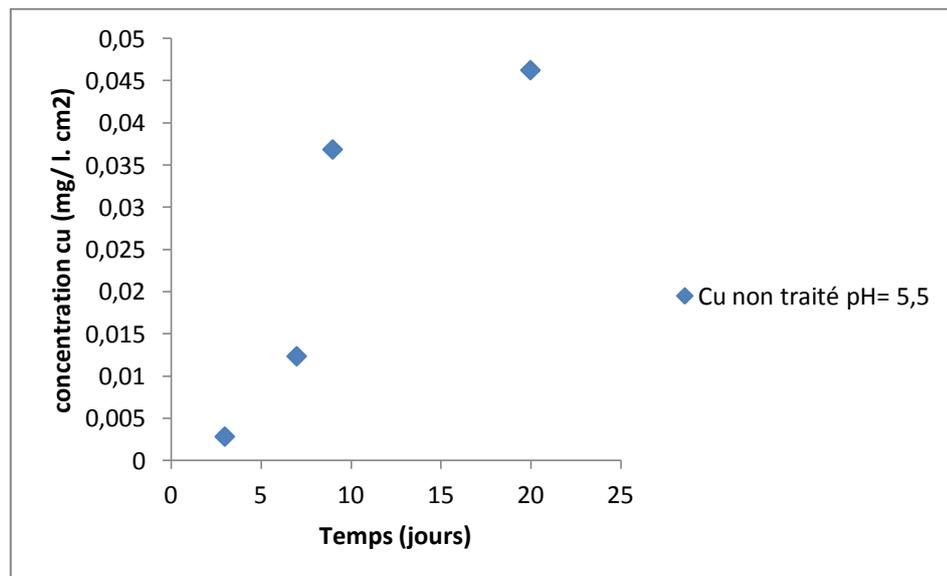


Figure 4.30: Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de cuivre non traité pH=5,5

Une croissance de la concentration des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  est apparue dans ce graphe avec des valeurs comprise entre 0 et 0,06 mg/ l.  $\text{cm}^2$ .

Cette croissance traduit la dissolution du cuivre dans la solution de l'eau de pluie acidulée à pH= 5,5.

Le graphe de l'analyse du cuivre par la SAA à pH= 3 est présenté dans la figure 4.31

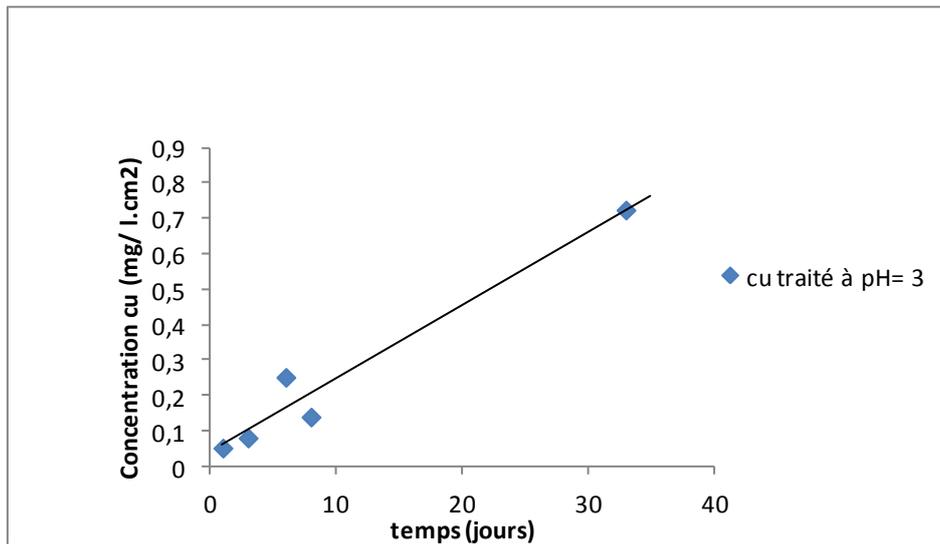


Figure 4. 31 : Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique de cuivre traité à pH= 3

La concentration du cuivre varie entre 0 et 0,15 mg/ l.  $\text{cm}^2$  dans les dix premiers jours puis s'élève à environ 0,8 mg/ l.  $\text{cm}^2$ . Ce qui explique le passage des ions de cuivre dans la solution aqueuse.

Nous constatons que la concentration ionique est plus élevée dans la solution ayant un pH=3 (solution très acide), que les autres solutions (pH=5,5 et 6,5). Ceci confirme les pertes de poids à ces valeurs de pH, donc les augmentations des concentrations des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  retrouvés dans la solution par l'analyse de la SAA traduisent la diminution du poids.

### 4.3. Aluminium :

#### 4.3.1. Perte de poids :

La perte de poids de l'aluminium traité et non traité par plasma d'oxygène à pH= 3- 5 et 6,5 est représentée par la figure 4. 32 :

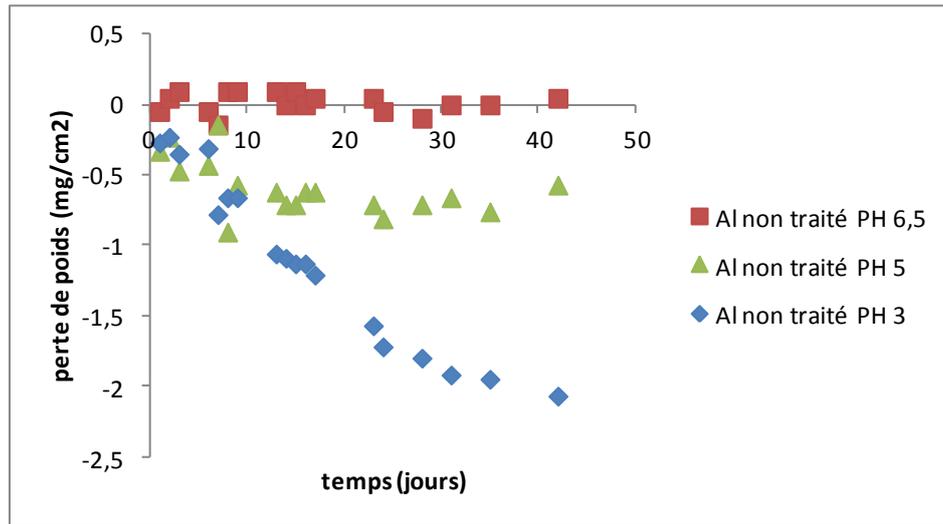


Figure 4. 32 : Variation de la perte de masse de l'aluminium sans traitement a différents pH

D'après cette figure les allures des graphes sont différentes ; la perte de masse est assez importante à pH= 3, elle atteint environ 2 mg/cm<sup>2</sup> au delà de 30 jours. En revanche, à pH= 5, elle se stabilise à environ à 0,5mg/cm<sup>2</sup>. Pour des valeurs de pH proche de 7 (courbe en rouge) il n'y a pratiquement pas de perte de masse [69].

La perte du poids de l'aluminium à pH= 3 est donnée par la figure 4. 33 :

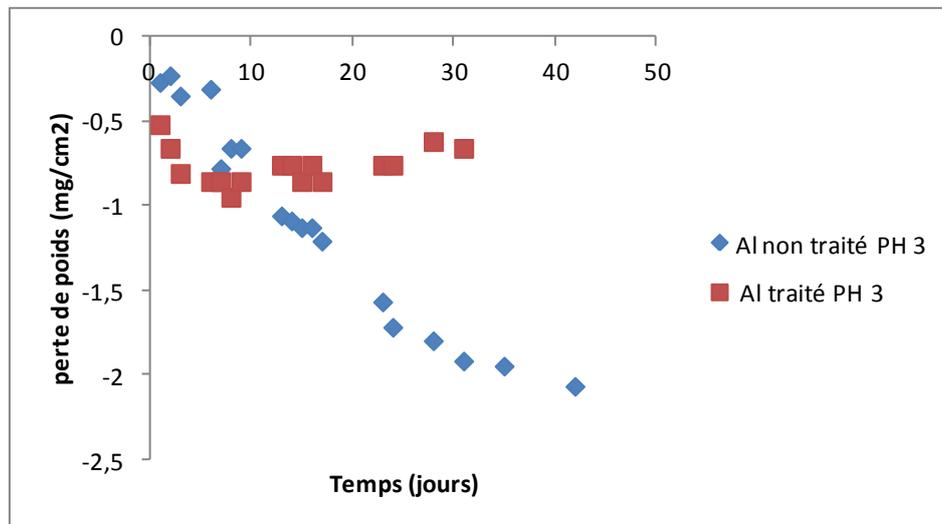


Figure 4. 33 : Graphe de la perte du poids d'aluminium traité par plasma d'oxygène et non traité à pH =3

Ce graphe montre la croissance de la perte de poids de l'aluminium à un pH bas qui correspond à 3, ce qui explique la sensibilité de l'aluminium à l'acide sulfurique. Contrairement au deuxième tracé qui correspond à l'aluminium traité avec le plasma d'oxygène, nous remarquons la diminution de la pente et qui tend vers une stabilité par la suite après les quinze premiers jours. Donc d'après cette expérience, ce type de traitement convient à l'aluminium.

#### 4.3.2. Morphologie de l'aluminium (MEB)

L'aluminium semble plus résistant à la corrosion pour des pH élevés. Des traces de corrosion peuvent cependant être détectées au-delà de trente jours d'immersion.

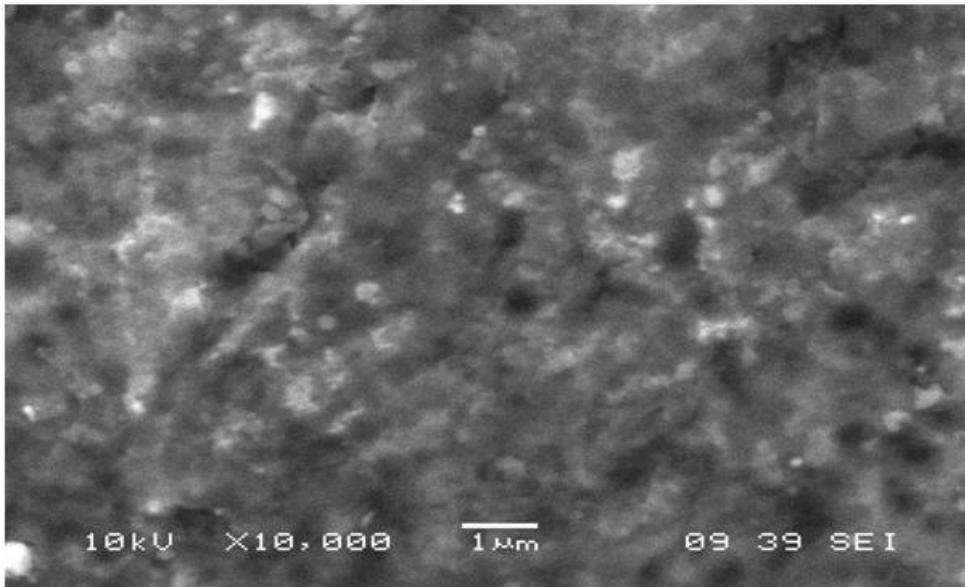


Figure 4.34 : Morphologie de la surface de l'aluminium immergé à pH= 6,5 pendant 37 jours

L'image ci-dessus nous montre une légère attaque de l'aluminium qui explique le début de la piqûration à pH=6,5, qui traduit la stabilité du poids durant une période d'un mois ;

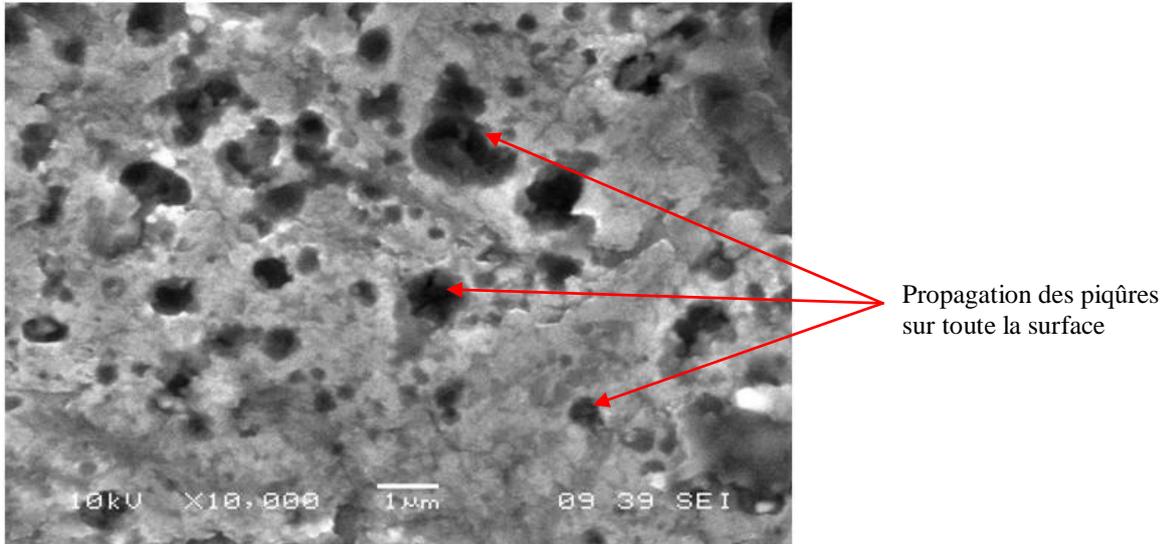


Figure 4.35 : Morphologie de la surface de l'aluminium immergé à pH= 3 pendant 37 jours

A la même période mais avec un pH= 3,5, nous constatons un grand nombre de piqûres clairsemées avec des diamètres importants, résultants d'une propagation de la corrosion sur toute la surface. Les deux photos montrent que l'aluminium est sensible à la corrosion dans des solutions ayant des pH très acides. Des résultats analogues ont été observés dans la littérature sur l'alliage LY12CZ de l'aluminium pour des pH compris entre 2 et 3,4 par Bai gang et al [70]. Néanmoins ces auteurs n'ont pas fait une étude détaillée dans le temps. En effet, ces auteurs se sont limités à des durées d'immersions à 72 heures. Par ailleurs, nous n'observons pas la formation de produits de corrosion sur la surface. Afin de confirmer ceci, nous avons effectué des analyses par la diffraction par les rayons X sur la surface des échantillons à la fin des tests d'immersions.

Une autre étude similaire sur le zinc par Shin'ichi Magaino et al [71], a révélé le même comportement que celui d'aluminium. C'est-à-dire que le taux de corrosion de zinc augmente à partir d'un pH proche de 3, cette corrosion est provoquée par la dissolution du film d'oxyde de 1nm. Ceci résulte l'augmentation de la densité et l'intensité des piqûres de l'aluminium dans cette gamme de pH.

#### 4.3.3. Analyse par EDS

Parallèlement à l'étude par microscopie électronique à balayage, des analyses ponctuelles par EDS ont été effectuées sur nos échantillons. La figure 4.36 donne le spectre EDS de l'aluminium après 26 jours d'immersion dans une solution de l'eau de pluie acidifiée à pH=5

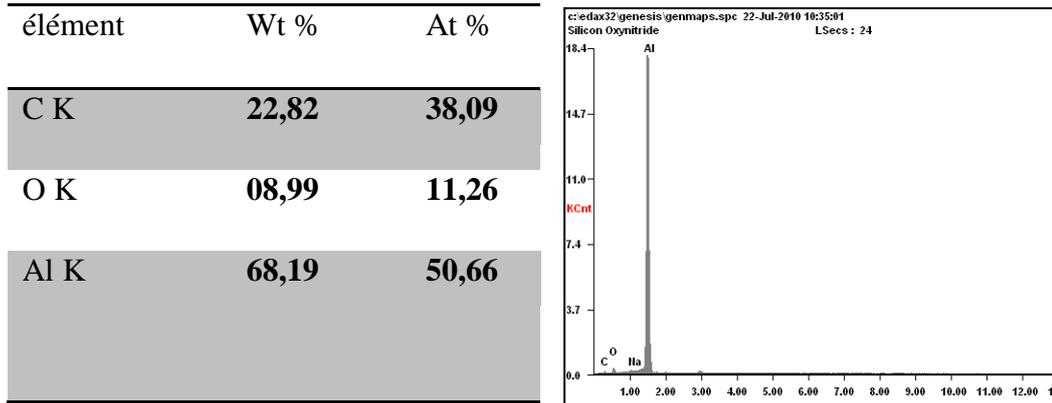


Figure 4.36 : Spectre EDS de l'aluminium immergé pendant 26 jours à pH= 5

Les concentrations atomiques des éléments correspondants à ce spectre ont révélé la présence de carbone (38%), oxygène (11%), sodium (0,1%) et aluminium (51%).

L'excès du carbone peut provenir de la contamination naturelle. Ceci suggère l'absence de réaction physicochimique à la surface. Ce résultat confirme les résultats observés par la diffraction par les rayons x.

Le spectre ci-dessous donne la composition de l'aluminium immergé dans de l'eau de pluie acidulée à pH= 3 pendant 37 jours.

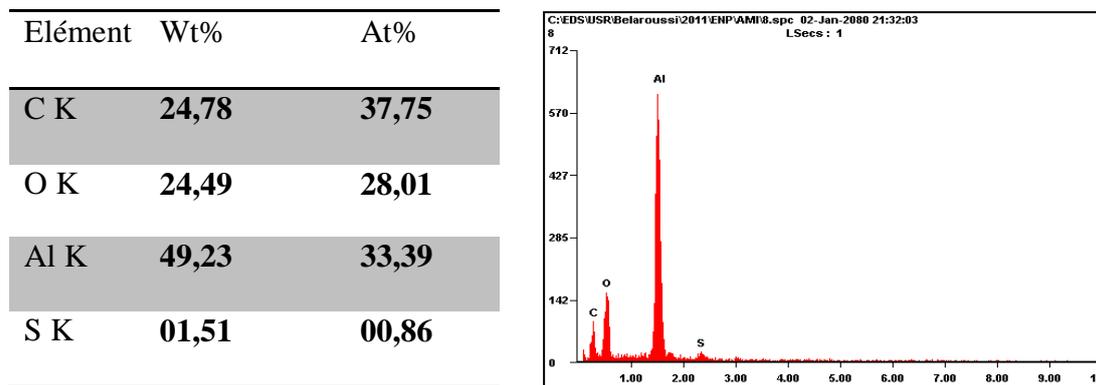


Figure 4.37 : Spectre EDS de l'aluminium immergé pendant 37 jours à pH= 3

On constate que la proportion superficielle du carbone et d'oxygène augmente avec le temps d'immersion, et indépendamment du pH de la solution.

#### 4.3.4. Diffraction des rayons X

Le diagramme de la DRX suivant donne l'Aluminium immergé pendant 26 jours à pH= 5

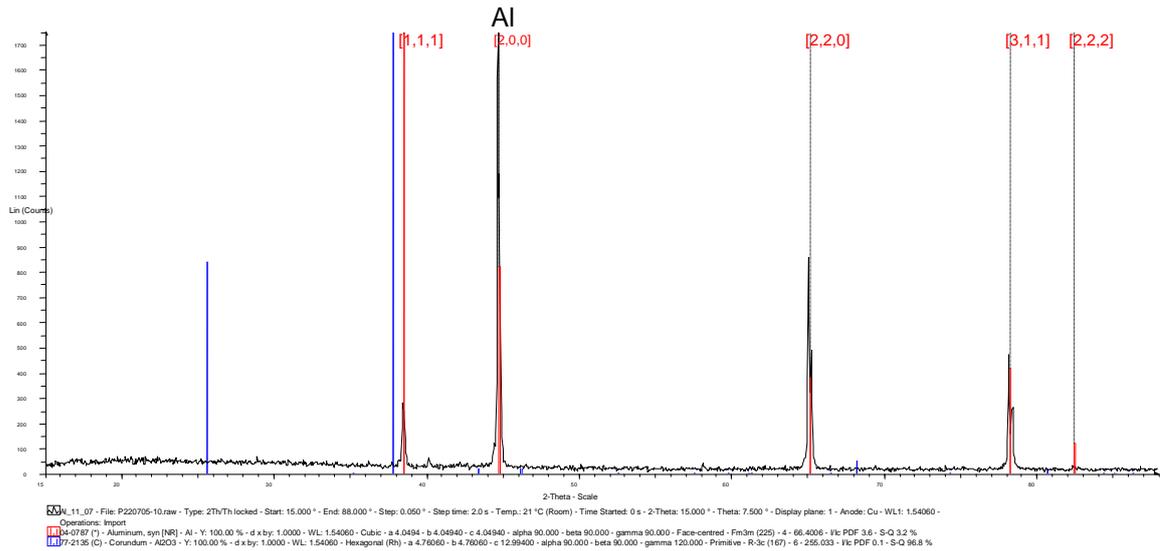


Figure 4. 38 : Diagramme de la diffraction des rayons X de l'aluminium immergé pendant 26 jours à pH= 5

L'indexation de ce programme montre que les pics de ce spectre correspondent aux distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) de l'aluminium, on note cependant une orientation préférentielle suivant les plans (200).

## **CONCLUSION GENERALE :**

Les études menées, afin de mieux comprendre les mécanismes de la corrosion des métaux (fer, cuivre et aluminium) se sont articulées autour de deux axes. Les effets de la pollution acide sur l'environnement dans un premier temps. Dans un second, l'étude de la corrosion des métaux étudiés dans de l'eau de pluie acide.

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement de trois métaux : le fer, le cuivre et l'aluminium vis-à-vis de la corrosion dans un milieu corrosif aqueux issu d'une pollution atmosphérique dite acide, avec et sans traitement de surface par implantation d'ions dans un plasma d'oxygène.

Les différents essais réalisés dans cette étude nous ont permis d'avoir les résultats suivants :

- Les essais d'immersion en solution corrosive de  $H_2SO_4$  montrent que les éprouvettes métalliques, présentent des pertes de poids pour les différentes concentrations, à l'exception de l'aluminium qui est stable dans une solution témoin (eau de pluie) et le cuivre qui se stabilise uniquement à  $pH=4$ .

- La diffraction des rayons X des échantillons confirme l'éventualité d'une oxydation des métaux en particulier la formation de  $Cu_2O$  et  $Fe_2O_3$  après un mois d'attaque, mais l'aluminium reste stable.

- Les résultats de la SAA confirment la perte du poids des métaux étudiés par la croissance de la concentration des ions métalliques dissous dans la solution d'immersion ce qui signifie une migration ionique du l'échantillon massif vers la solution.

- La caractérisation microscopique par le MEB a révélée la présence de dégradations localisées dite piqûration pour les trois métaux, le nombre de piqûres et leurs concentrations dépend proportionnellement avec l'acidité du milieu et le temps d'exposition, l'attaque du cuivre à été observée sous forme de gonflement de la couche superficielle.

- Le temps de traitement choisi dans cette étude reste insuffisant, car la couche d'oxyde formé est superficielle et trop mince, elle se détache en fonction du temps.

Le présent travail a permis de mettre en évidence l'importance de traitement de surface des métaux afin de les protéger des attaques acides en respectant l'environnement comme il a été trouvé dans l'étude de MANSOUR [28].

Par ailleurs, des études de modélisations sur la dissolution des métaux peuvent s'avérer intéressantes pour prédire le comportement de ces matériaux vis-à-vis de la pollution acide.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. D Van Coillie. M Brouard. Lachance Y. Vigneault, Possibilités éco toxicologiques des précipitations acides pour le saumon dans 4 rivières à la Côte Nord du fleuve Saint-Laurent. *Annls Limnol.* 20 (3): 215-227, (1984).
- [2] R.A. SMITH, *Air and rain, the beginnings of chemical climatology*, Longmans Green, London, (1872).
- [3] Bruno Sportisse, *Pollution Atmosphérique, des processus à la modélisation*, Springer, (2007).
- [4] Logan J.A., Prather M.J., Wofsky S.C., ELROY M.B.M., *Tropospheric chemistry: a global perspective*, *Journal of Geophysical Research*, 86, pp 7210-7254, (1981).
- [5] Hamilton, R.S. et R.M. Harrison, *Highway pollution*, Elsevier, London, (1991).
- [6] Finalayson -Pitts, B. J., et J.N. Pitts, *Atmospheric chemistry fundamentals and experimental techniques*. Wiley, New York, (1986).
- [7] D .L. Sisterson, A method for evaluation of acidic sulfate ad nitrate in precipitation. *Water, Air and Soil Pollution* 43, 61-72, (1989)
- [8] P. MASCLET, *Pollution atmosphérique causes, conséquences, solutions, perspectives*, Ellipses, Paris (2005).
- [9] *Acid Rain and Transported Air Pollutants: Implications for public policy*, Office of Technology Assessment, Washington, p 28, (1984).
- [10] L. Sigg, W. Stumm, et P. Behra, *Chimie des milieux aquatiques*. Edition Masson, Paris, (1992).
- [11] H. Ali-Khodja and B. Kebabi, Assessment of wet and dry deposition of SO<sub>2</sub> attributable to a sulfuric acid plant at annaba, Algeria, *Environment International*, Vol. 24, No. 7, pp. 799-807, (1998).
- [12] Harrison, R.M.: *Acid rain –scientific and technical advances* .R. Perry, R. M. Harrison, J.N.B. Bell and J.N. Lester (editors), Selper Ltd, London, (1987).
- [13] J. Monnier, *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques -Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*, thèse de doctorat, paris (2008).
- [14] J. G. Calvet, W. R. Stockwell, *The mechanisms and rates of the gas phase oxidations of sulfur dioxide and the nitrogen oxides in the atmosphere. SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Oxidation mechanisms- Atmospheric considerations*, J.G. Calvet (Ed.), Butterworth, Boston, 1-62, (1984).

- [15] S. Odén, L'acidification de la précipitation d'air et son conséquence dans l'environnement normal. No. De Bulletin Du Comité D'Écologie.1. Conseil "Recherche" Suédois Des Sciences, Stockholm. Traduction Conseillers Ltd, Arlington, VA. (1968).
- [16] C.L. Schofield, Précipitation acide : Effets sur des poissons. *Ambio* 5, 228- 230, (1976).
- [17] G. Landmann, Dépérissement des forets et pollution atmosphérique : Ce que nous avons appris (programme DEFORPA 1984-1991), *Pollution Atmosphérique*, 232-243, (1991).
- [18] E. Sutter, Corrosion atmosphérique, Laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques, UPR 15 CNRS, Paris (technique de l'ingénieur).
- [19] P. Dillmann, Corrosion des objets archéologiques ferreux, Laboratoire Pierre Süe (2009), (technique de l'ingénieur).
- [20] D. Camuffo, M. Del Monte, C. Sabbioni, Wetting deterioration and visual features of stone surfaces in urban area. *Atmos. Environ.*, 16(9), 2253-9, (1982).
- [21] D. Camuffo, The influence of run-off on weathering of monuments. *Atmos. Environ.*, 18(10): 2273-5, (1984).
- [22] A. Nixon, Les pluies acides : Un aperçu de la question, Bibliothèque du parlement canadien, analyste principal division des sciences et de la technologie, (2002).
- [23] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [24] C. Leygraf et T.E. Graedel, Atmospheric Corrosion. John Wiley & Sons, (2000).
- [25] H Uhlig, Corrosion et protection, DUNOD, (1970).
- [26] L.L. Shreir, R.A. Jarman and GT Burstein, Corrosion metals/ Environment reactions third Edition, Butterworth.
- [27] NF EN ISO 8044 2000, Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions (indice de classement : A05-001).
- [28] D. Mansour, Etude du comportement de l'acier API 5L X52 traité par plasma d'oxygène vis-à-vis de la corrosion en milieu aqueux, thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2009).
- [29] D. E. Hughes, and E. C. Hill, Minig and Metallurgical Congress Paper No. 24 (1969).
- [30] B., Normand, N., Pébère, C. Richard, M. Wery, Biodétérioration des matériaux. In Prévention et lutte contre la corrosion, Une approche scientifique et technique. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon. Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 703-717, (2004).

- [31] M. Darbin et J. Montuelle, La durabilité des armatures des ouvrages en terre armée, Colloque International sur le Renforcement des Sols/ terre armée et autres techniques, Paris, p 497- 502, (1979).
- [32] A.B. Johnson, Jr et B. Francis, Durability of metals from archeological objects, metal meteorites and native metals, U.S. Department of Energy, p. 4.1, (1980).
- [33] Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y. et Combrade, P., Métallurgie : du minerai au matériau, Paris: Masson. 1107 pages, (1998).
- [34] K. BARTON, Schutz gegen atmosphärische Korrosion, Verlag Chemie, Weinheim, p.73, (1973).
- [35] V.Oteino- Alergo, N. Huyunh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P.Schwepsberg, *Corros. Sci.* (41) 685, (1999).
- [36] R. Cornell. et U. Schwertmann, The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses., 2<sup>nd</sup> Edition, Weinheim: Wiley-VCH, 664 pages, (2003).
- [37] P. Naudot, D. Arnaud, R. Biais, J. Barbery, Propriétés du cuivre et de ses alliages, (Technique de l'ingénieur).
- [38] E. Stupnisek-Lisac, A.L. Bozic, I. Cafuk, *Corrosion* 54:713, (1998).
- [39] A.M. Zaky, *Br Corros*, J 36:59, (2001).
- [40] H.Y. Tsai, S.C. Sun, S.J. Wang. *J. Electrochem. Soc.*, 147: 2766, (2000).
- [41] C.E. Ho, W.T. Chen, C.R. Kao. *J. Electron. Mater.* 30 379, (2001).
- [42] A. Fiala, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides ; Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (2007).
- [43] Michael F. Ashby, David R.H. Jones, *Engineering materials 1, An introduction to their properties and applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, UK, (1996).
- [44] W. H. J., Vernon, *J. Inst. Met.*, 49,153 (1932)
- [45] W. H. J., Vernon and L. Whitby, *J. Inst. Met.*, 42, 181 (1929).
- [46] W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 27, 255, 582 (1931).
- [47] J. C. Hudson, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 177 (1929).
- [48] H. S. Campbell, *Proc. 2nd International Congress on Metallic Corrosion*, 237 (1966).
- [49] R. May, *J. Inst. Metals*, 32, 65, (1953).
- [50] V. F. Lucey, BNFRA Research Report No. 2, June, 1692 (1968).
- [51] J. O'M. Bockris and M. Enyo, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1187 (1962).

- [52] T. Hurlen, G. Ottesen and A. Stauroset, *Electrochim. Acta* 23, 39 (1978).
- [53] PECHINEY RHENALU. – Demi-produits Aluminium (1997).
- [54] ASM Metals Handbook. – Properties and selection: Non Ferrous Alloys and Pure Metals Aluminum and Aluminum alloys. Vol.2, Metals Handbook, 9th edition ASM Intl. Ohio (1987).
- [55] J.W. Richards, Aluminum: Its history, occurrence, properties, metallurgy and application, including its alloys, Philadelphia.
- [56] K. Wefers, C. Misra, Oxides and hydroxides of aluminum, Alcoa, technical, paper n°19 revised. (450 references).
- [57] M.S. Hunter., P. Fowle, Natural and thermally oxide films on aluminum, *Journal of the electrochemical society*, Vol .103, 1956, P 255-258.
- [58] ASM Metals Handbook. – Corrosion of Aluminum and Aluminum alloys. Vol. 13, 583.
- [59] J. Sylvestre Safrany, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, Alcan centre de recherches de VORREPE, (technique de l'ingénieur).
- [60] ASM Metals Handbook. – Properties and selection: Non Ferrous Alloys and Pure Metals Aluminum and Aluminum alloys. Vol.2, Metals Handbook, 9th edition ASM Intl. Ohio (1987).
- [60] D. S. Keir, M. I. Pryor and P.S. SHERRY, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114(8), P 777.
- [61] M. Reboul, Méthodes de mesure de la corrosion généralisée de l'aluminium et de ses alliages, *Revue de l'aluminium*, n° 419, (1973), P 62-73.
- [62] P. M. Aziz., H.P. Godard, Mechanism by which non ferrous metals corrode in the atmosphere, corrosion, (1959), vol 15 p 529t- 533t.
- [63] G. Schikorr, The sulfur dioxide repellent action of aluminum exposed to the influence of the atmospheres, aluminum, vol.43, 1967,P. 108- 110.
- [64] E. W. Skerrey, Long term atmospheric performance of aluminum and aluminum alloys, conference atmospheric corrosion, Hollywood, October 1980, P 329-352.
- [65] A.Guilhaudis, La tenue des alliages légers a la corrosion marine, *revue de l'aluminium* n° 186-188, 1952.
- [66] C. Panseri, Examination of a sheet of aluminum exposed for 40 years in an urban atmosphere, *Journal of the Institute of Metals*, Vol 63. 1938. P.404-419.
- [67] H. Bravo A., R. Soto A., R. Sosa E., P. Sanchez A., A.L.Alarcon J., J.Kahl., J. B.Ruiz, Effect of acid rain on building material of the El Tajin archaeological zone in Veracruz, Mexico, *Environmental Pollution*, 144 (2006) 655- 660.

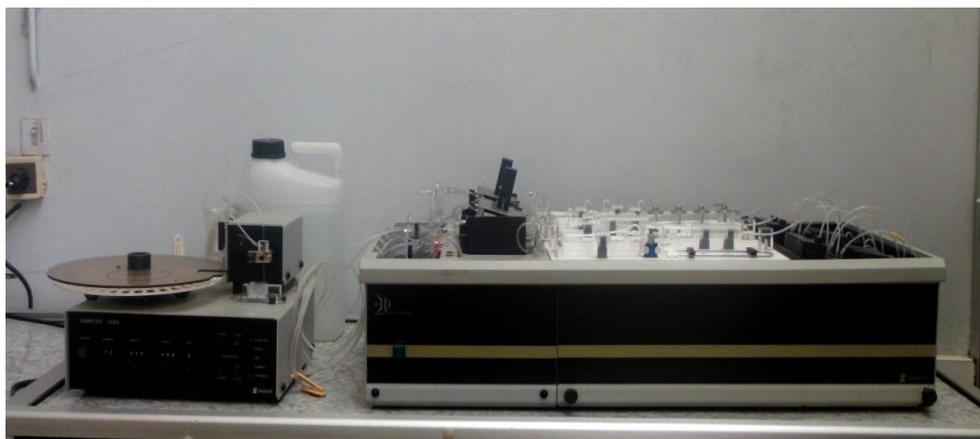
- [68] S Beretta, M. Carboni, G. Fiore et A. Lo Conte, Corrosion-Fatigue des chemins de fer en acier A1N exposés aux eaux de pluies, 34, I-20156 Milano, (2009).
- [69] Hongyan Ding, Guanghong Zhou, Zhendong Dai, Yunfeng Bu, Tongyang Jiang, Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact, Wear 267 (2009) 292–298.
- [70] A N Bai-gang, ZHANG Xue-yuan, SONG Shi-zhe, LI Hong-xi, HAN Err-hou. Corrosion behavior of LY12 CZ aluminum alloy in simulated acid rain solution, China, Vol 13, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, (2003).
- [71] Shin'ichi Magaino, Masayasu Sogaa, Kazuharu Sobuea, Akihiro Kawaguchia, Naoya Ishidab, Hachiro Imai, Zinc corrosion in simulated acid rain, Japan, Electrochimica Acta 44 (1999) 4307-4312.
- [72] Métallographie et Techniques d'Analyse, Association technique de traitement thermique, DUNOD Paris, (2004).

## Annexe 1 :

### 1. Auto-analyseur

#### Définition et principe

L'analyse par autoanalyseur est une méthode colorimétrique, elle analyse plusieurs éléments. L'analyse de chaque élément nécessite certain réactif à la réaction, il se forme des complexes colorés avec les réactifs injectés. Ce complexe absorbe à une certaine longueur d'onde qui est convertit en un signal électrique traduit par un logiciel qui calcul la concentration de l'élément à identifier.



*Figure 1 : photo d'un auto-analyseur*

Un auto-analyseur est composé essentiellement d'un échantillonneur automatique ; de cassettes pour chaque éléments. Le préleveur aspire les standards et les échantillons, puis il fait un lavage.

### 2. Microscopie métallographique

Le microscope métallographique, du fait de ses grossissements élevés et de sa faible profondeur de champ nécessite des surfaces planes.

#### Principe

Un microscope métallographique est un microscope optique qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable à l'œil nu. Il est constitué d'un objectif et d'un oculaire, formés chacun par plusieurs lentilles afin de réduire les aberrations géométriques et chromatiques que présentent toujours les lentilles uniques. L'objectif est assimilable à une lentille convergente de courte distance focale.

Le microscope optique utilisé au cours de notre étude est muni d'un logiciel « Analysis » de type Archimed qui permet de lire et sauvegarder les images sur le micro-ordinateur.

L'avantage de ce microscope optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Il est relié à un micro-ordinateur et permet l'observation des échantillons avec un grossissement qui varie de 5 à 1000 fois.



*Figure 2 : Photo du microscope optique*

### **3. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc. Dans l'étude de catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

#### **Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

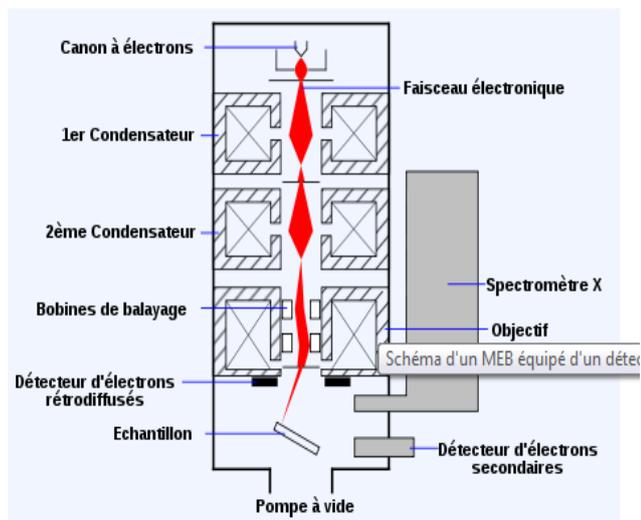


Figure 3 : Photo d'un MEB (à gauche), schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X (EDS) (à droite)

La figure (3) montre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles

magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

#### 4. Microsonde électronique EDS :

Le spectromètre de dispersion en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) fonctionne par conversion de l'énergie du photon en paires électron-trou dans une diode, ou détecteur solide, constituée par un cristal de silicium dopé au lithium Si(Li). Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des paires électron-trou qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. La hauteur de chaque impulsion étant proportionnelle à l'énergie de chaque photon, il est ainsi possible de discriminer, d'après leur énergie, les photons X émis par l'échantillon analysé.

L'analyse EDS permet de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative d'un échantillon, par discrimination des énergies et comptage des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. Toutefois, cette technique ne permet pas de détecter les éléments de plus petit numéro atomique tel que le carbone.

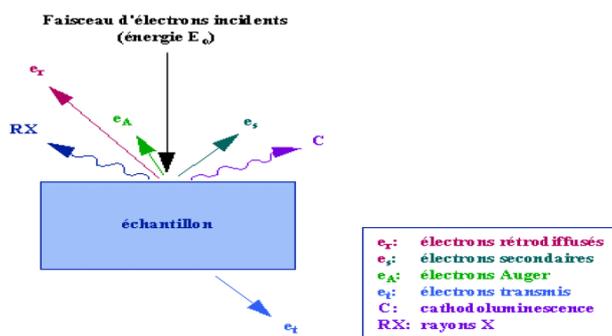


Figure 4 : Schéma illustrant l'interaction électron/ matière

#### 5. Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques.

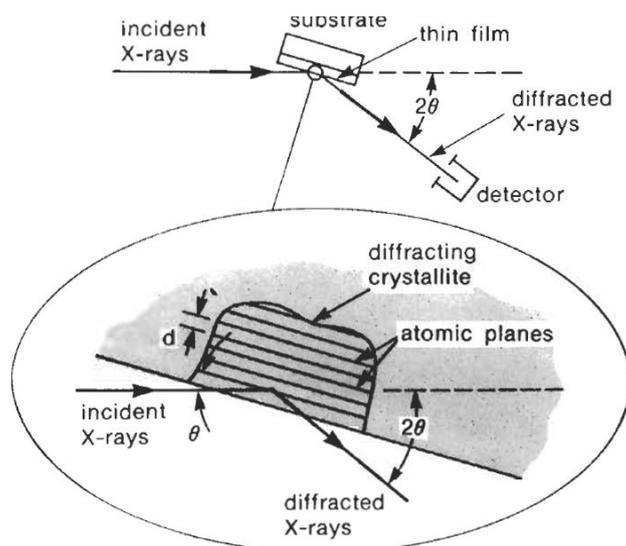


Figure 5 : Dispositifs de base d'une expérience typique de XRD.

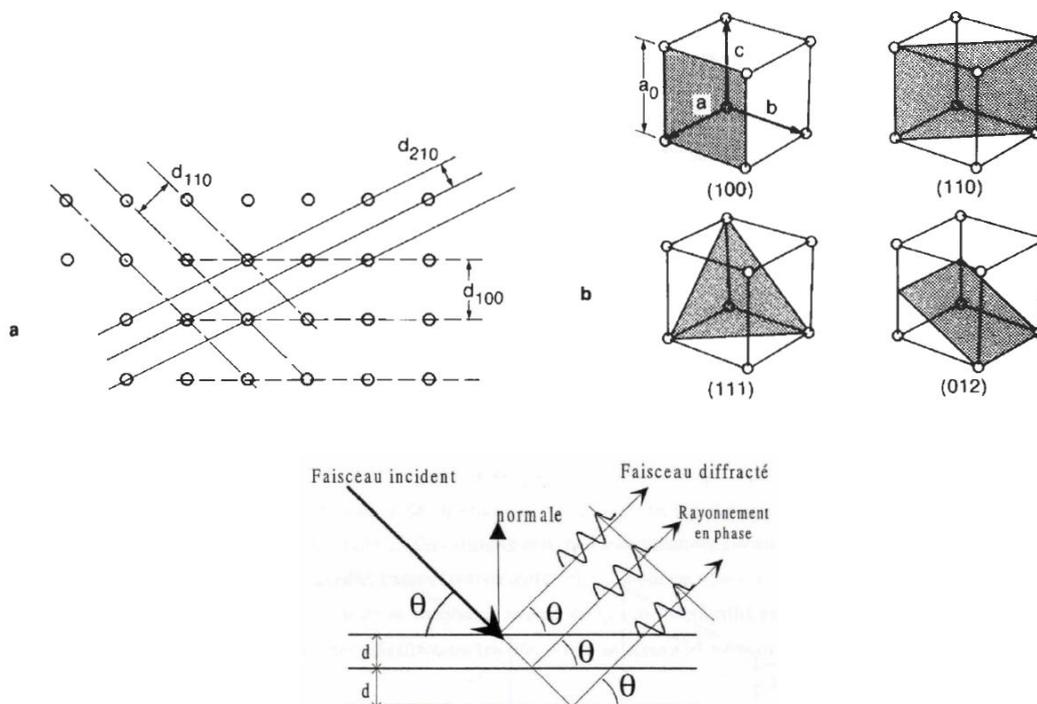


Figure 6 : Schématisation du principe de la loi de Bragg [73].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg (voir figure suivante) :

Avec :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

$d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  = ordre de réflexion ou de diffraction (nombre entier) ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X (du faisceau incident).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ ,

## 6. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions.

### Principe

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes.

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

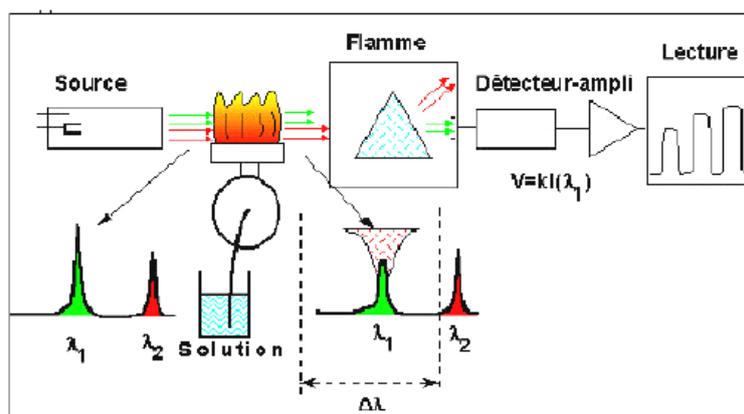


Figure 7: Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique

Dans la pratique, à partir d'une solution d'échantillon, une population d'atomes est générée dans l'atomiseur. Cette population est ensuite irradiée par un faisceau lumineux d'intensité  $I_0$  et la longueur d'onde  $\lambda_0$ . Une partie du faisceau va être absorbée pour exciter la population d'atomes, et le faisceau transmis aura pour intensité  $I$ , inférieure à  $I_0$  ; sa longueur d'onde sera inchangée.

Le logarithme du rapport  $I_0/I$  désigne l'absorbance et suit la loi de Beer Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot l \cdot N$$

Avec

A est l'absorbance

N le nombre d'atomes à l'état fondamental dans le volume de l'atomiseur

$\epsilon$  un coefficient spécifique

l est la longueur du milieu absorbant

Ainsi l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante dans la solution, et elle est indépendante de l'intensité incidente.

## 7. Traitement de surface par plasma d'oxygène

### Définition et principe

L'implantation d'ions est un procédé qui consiste à modifier la composition des couches superficielles d'un matériau à traiter, en faisant percuter une espèce chimique choisie (l'implant), issue d'un composé gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés, ce traitement permet d'introduire n'importe quel élément dans n'importe quel solide.

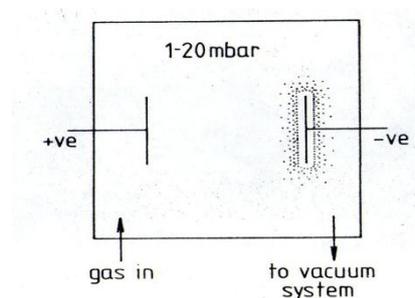


Figure 8: Schéma de principe de la projection plasma

Le bombardement est fait par un faisceau d'ions énergétique de l'implant. Cette application utilisée comme traitement de surface, améliore les propriétés tribologiques (usure, frottement, etc), physiques (résistance à la fatigue, etc) ou physico-chimiques (résistance à la corrosion, etc).

Le procédé utilise un accélérateur de particules (l'implanteur) fonctionnant sous vide, où l'accélération est obtenue par des tensions de quelques kV à quelques centaines de kV. Les ions formés ont une énergie classiquement comprise entre 10 et 400 keV, et selon leur masse, ces ions se répartissent dans la profondeur du substrat de façon approximativement gaussienne sur une profondeur moyenne de 20 à 100 nm (parfois quelques centaines de nm).

Les particules plasma qui se déposent possèdent une énergie d'impact relativement élevée, ce qui permet d'obtenir:

- une bonne adhérence (bombardement d'ions) ;
- une structure presque parfaitement réticulée (résistance à l'usure et à la corrosion)

où la porosité est réduite ;

- une augmentation de performance et de la durée de vie ;
- une adsorption et une polymérisation homogènes.

### **Avantages de l'implantation d'ions**

L'implantation est un traitement à basse température, qui ne provoque pas de déformation thermique d'où conservation des propriétés du substrat.

- L'absence de variation dimensionnelle et de modification de l'état de surface des pièces traitées, qui peuvent être même des pièces finies au stade final de leur fabrication.

- L'implantation d'ions permet l'introduction de n'importe quelle espèce dans n'importe quel matériau, ceci par la possibilité de dépassement des solubilités limites de l'élément implanté, en introduisant même des éléments peu ou non miscibles dans le substrat, ce qui n'est pas permis par les méthodes thermochimiques. Cette technique est ainsi adaptable à tout type de matériau (métaux, céramiques, polymères, etc). Cette caractéristique rend l'implantation à grand intérêt si l'élément d'addition possède une action localisée sur le processus de corrosion sèche, le cas de ségrégation des implants aux joints de grains et blocage du transport intergranulaire ou à l'interface métal/oxyde et blocage de la réaction interfaciale interne.

- La possibilité de préparer des alliages de surface hors des contraintes thermodynamiques et ainsi l'obtention de structures nouvelles interdites par les lois d'équilibre thermodynamique.

- L'absence d'interface et de surépaisseur.

- Par rapport aux techniques conventionnelles (l'exemple de nitruration), l'implantation d'ions est un procédé non polluant et consomme peu d'énergie, il peut être donc réalisé à grande échelle et à faible coût.
- L'implantation d'ions est un procédé très simple, il ne présente que quelques paramètres tous facilement reproductibles et contrôlables par un courant et une tension.

### **Inconvénients de l'implantation d'ions**

Le principal inconvénient de l'implantation d'ions est son caractère directif, la surface à implanter devant être externe ou en vue directe du faisceau. Ainsi, le traitement de pièces de géométrie complexe ou d'alésages profonds s'avère délicat. Les faibles épaisseurs traitées (inférieure à  $1\mu\text{m}$ ), constituent également une limitation de cette technique pour certaines applications, malgré que les améliorations apportées par l'implantation soient souvent conservées sur des profondeurs supérieures à l'épaisseur traitée

## Annexe 2 :

Tableau 1 : Fiche ASTM de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pattern : 73-603		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2 $\theta$	I	h	k	l
Hematite, syn / Iron Oxide		24.154	3	0	1	2
		33.164	<1	1	0	4
		35.640	100	1	1	0
		40.871	<1	1	1	3
		43.519	<1	2	0	2
		49.473	<1	0	2	4
		56.174	<1	2	1	1
		57.463	<1	1	2	2
Lattice : Rhombohedral		57.606	<1	0	1	8
Mol. weight = 159.69		64.018	<1	3	0	0
S.G. : R-3c (167)		69.608	<1	2	0	8
Volume (CD) = 301.75		71.958	<1	1	0	10
a = 5.03420		72.294	<1	1	1	9
		75.476	<1	2	2	0
		78.797	<1	2	2	3
c = 13.74830		79.509	<1	1	3	1
Z = 6		80.606	<1	3	1	2
M/cor = 0.06		84.957	<1	1	3	4
		88.201	<1	3	1	5
ICSD COLLECTION CODE : 022505						
TEMPERATURE FACTOR : ATF						
*Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) primary reference :						
*Dokl. Akad. Nauk SSSR, volume 281, page 854, (1985) :						
Antipin, M.Y., Tzirelson, V.G., Flugge, M.P., Gerr, R.G., Struchkov, Y.T., Ozerov, R.P.						

Tableau 2 : Fiche ASTM de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Pattern : 76-1849		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		2th	l	h	k	l
Magnetite / Iron Oxide		18.278	10	1	1	1
		30.066	30	2	2	0
		36.413	100	3	1	1
		37.044	8	2	2	2
		43.038	20	4	0	0
		47.122	1	3	3	1
		53.391	8	4	2	2
		56.914	26	5	1	1
		62.497	34	4	4	0
		65.710	1	5	3	1
		66.763	<1	4	4	2
		70.898	3	6	2	0
		73.931	6	5	3	3
		74.931	3	6	2	2
		78.889	2	4	4	4
		81.822	<1	5	5	1
		86.666	2	6	4	2
		89.559	8	7	3	1
Latrice : Face-centered cubic S.G. : Fd3m (227) a = 8.40000 Z = 8		Mol. weight = 231.54 Volume [CD] = 592.70 Dx = 5.189 I/cor = 4.95				
ICSD COLLECTION CODE : 036314 TEST FROM ICSD : No R value given. TEST FROM ICSD : At least one TF missing.						
*Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997) primary reference : *Proc. Phys. Soc., London, volume 38, page 482, (1926) : Claassen, A.A.						

Tableau 3 : Fiche ASTM de l'aluminium

Pattern : 4-787		Radiation = 1.540600		Quality : High		
Al		2 $\theta$	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Aluminum, syn [NR] / Aluminium		38.473	100	1	1	1
		44.740	47	2	0	0
		65.135	22	2	2	0
		78.230	24	3	1	1
		82.438	7	2	2	2
		99.081	2	4	0	0
		112.046	8	3	3	1
		116.574	8	4	2	0
		137.463	8	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 26.98				
S.G. : Fm $\bar{3}$ m (225)		Volume [CD] = 66.40				
a = 4.04940		Dx = 2.699				
Z = 4		I/cor = 3.62				
<p>COLOR : Light gray metallic</p> <p>SAMPLE PREPARATION : The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA.</p> <p>ANALYSIS : The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).</p> <p>TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 25 C.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980).</p>						
<p>*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 0, page 11, (1953) primary reference : Swanson, Tatge.</p>						

Tableau 4 : Fiche ASTM du cuivre

Pattern : 4-836		Radiation = 1.540600		Quality : High	
Cu		$d(\text{Å})$	$h$	$k$	$l$
Copper, syn / Copper		2.08800	100	1	1
		1.80800	46	2	0
		1.27800	20	2	2
		1.09000	17	3	1
		1.04360	5	2	2
		0.90380	3	4	0
		0.82930	9	3	3
		0.80830	8	4	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 63.55			
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 47.24			
a = 3.61500		Dx = 8.935			
	Z = 4	Dm = 8.950			
<p>MELTING POINT : 1083 deg.  SAMPLE PREPARATION : It had been heated in an H<sub>2</sub> atmosphere at 300 C.  SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA.  TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 26 C.  GENERAL COMMENTS : Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn.  GENERAL COMMENTS : Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R%=60.65, Disp.=Std., VHN100=96-104, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.  GENERAL COMMENTS : Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 199.  COLOR : Red</p>					
CAS: 7440-50-8					
*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 0, page 15, (1953) primary reference : Swanson, Tatge.					

Tableau 5 : Fiche ASTM du Cu<sub>2</sub>O

Pattern : 76-2076		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Cu <sub>2</sub> O		<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Cuprite / Copper Oxide		3.01723	5	1	1	0
		2.46355	100	1	1	1
		2.13350	35	2	0	0
		1.74200	1	2	1	1
		1.50861	27	2	2	0
		1.42233	<1	2	2	1
		1.34934	<1	3	1	0
		1.28655	20	3	1	1
		1.23178	4	2	2	2
		1.14040	<1	3	2	1
Lattice : Cubic	Mol. weight = 143.09					
S.G. : Pn3m (224)	Volume [CD] = 77.69					
a = 4.26700	Dx = 6.117					
Z = 2	I/cor = 8.28					
ICSD COLLECTION CODE : 063281 REMARKS FROM ICSD : REM TEM 100. REMARKS FROM ICSD : REM DEN. REMARKS FROM ICSD : REM F Temperature factors have been deposited with the Britl REMARKS FROM ICSD : REM Library Lending Division, SUP. No. 42674. SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Specimen from USA.						
*Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997) primary reference : *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 42, page 201, (1986) : Restori, R., Schwarzenbach, D.						

**Courbe d'étalonnage du fer par la SAA :**

La longueur d'onde utilisée est 302,1nm.

L'absorbance de l'élément dans la flamme dépend du nombre d'atomes  $N_0$  restés à l'état fondamental sur le trajet optique. On procède par des mesures comparatives avec des solutions d'étalonnage.

$$A = k \cdot c$$

$A$  : Absorbance ;

$c$  : Concentration de l'élément ;

$k$  : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

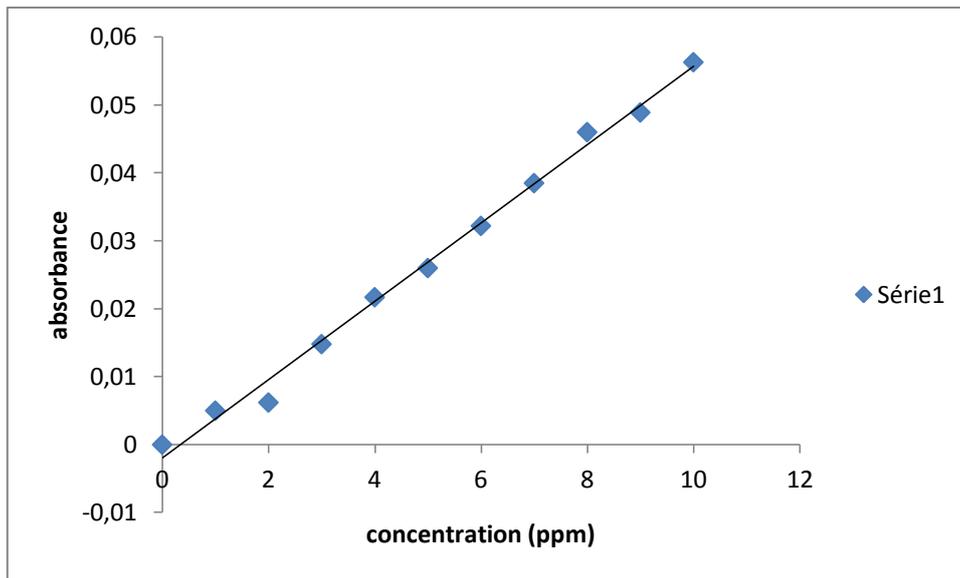


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du fer