

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdes



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BRAHIMI Yasmine et KORCHI Fatma Zohra
17 Juillet 2021

Thème

**Etude du comportement électrochimique de l'alliage
d'Aluminium (AL-Cu-2024) en présence de la Polyaniline en
milieu H_2SO_4 à 0,5 M**

Mme. GHEMMIT Naima	Maître de conférences A/FS-UMBB	Présidente
Mme. AMROUCHE Dahbia	Maître de conférences B/ FS-UMBB	Examinatrice
Mme. BOUDIEB Naima	Maître de conférences B/ FS-UMBB	Promotrice

Remerciements

Nous remercions avant tout ALLAH qui nous a gardés en bonne santé afin de terminer notre projet de fin d'étude. Nous remercions également nos parents, notre famille, nos ami(e)s pour le soutien et l'encouragement, apportés durant toutes nos études.

Tout d'abord, Nous tenons tout particulièrement à témoigner notre profonde gratitude et nos vifs remerciements à Madame [BOUDIEB Naima](#) maître de conférences au niveau de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, de nous avoir encadrés, orientés encouragés, pour ses conseils, son soutien moral et de nous apportons une attention tout au long ce travail.

Nous remercierons très chaleureusement à madame [GHEMMIT Naima](#) professeur à l'Université de Boumerdes/FS/Département de chimie à Madame [AMROUCHE Dahbia](#) Maître de conférences à l'Université de Boumerdes/FS/Département de chimie d'acceptent de jugé et examiner ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre très grand remerciements et notre profond respect à [OUAAD KAMEL](#) Chef de Département Chimie/FS/UMBB pour l'aide pédagogique ses conseils précieux, ses orientations, ses encouragements ainsi que à tous les enseignantset l'équipe administrative.

Nous remerciments les plus vifs s'adressent aussi aux nombreux personnes qui ont participé de prie ou de loi à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce travail à celui qui a toujours garni mes chemins
avec force et lumière . . . mon très cher **père**.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui
s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite . . . ma
chère **mère**.*

*A mon frère et ma sœur **Kamilia***

*A ma chère grand-mère **Yaya Faroudja**, décédée
récemment, j'espère que du monde qui est sien
maintenant, elle apprécie cet humble geste comme preuve
de reconnaissance de la part de sa petite qui a toujours
prié pour elle*

A ma famille

*A ma meilleure amie **Dahbia***

*A ma chère binôme **Fatma Zohra** et sa famille*

A tous ceux que j'aime.

Yasmine



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Ma chère Maman **Fatouma** Mon♥cher Papa♥ **Ali***

*Que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères
sentiments pour leur soutien qu'ils trouvent ici
l'expression de ma haute gratitude*

*Mes sœurs **El alia** et **Rahoma** je les remercie infiniment
pour lesoutien moral et leurs conseils précieux*

*Mon cher frère **Rahim** et son fils **Fahdou***

*A mon marie **Abedennour** et sa famille*

*A mes chères amies de la résidence **Assia** et **Dahbia***

*A mes deuxièmes sœurs **Anhar**, **Sarah** et **Bouchra***

*A ma chère binôme **Yasmine** et sa famille*

*À tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce
travail.*

Fatma Zohra



Liste des abréviations

Al	Aluminium
Cu	Cuivre
S	Soufre
N	Azote
O	Oxygène
C	Carbone
Ag	Argent
Mn	Manganèse
Si	Silicium
Mg	Magnésium
Zn	Zinc
Fe	Fer
Ni	Nickel
Ti	Titane
Cr	Chrome
OH	Hydroxyde
m	Mètre
t	Temps
sec	Seconde
A	Ampère
V	Volt
mV	Millivolt
Pa	Pascal
Ω	Ohm
W	Watt
Hz	Hertz
h	Heure
K	Kelvin
°C	Degré Celsius
pH	Potentiel d'hydrogène

V	La vitesse de balayage en potentiel exprimée en Volts.s ⁻¹
M	Concentration molaire (mol/l)
Ox	Oxydant
Red	Réducteur
Z	Impédance
Z _{im}	Partie imaginaire de l'impédance électrochimique
Z _{re}	Partie réelle de l'impédance électrochimique
E _{corr}	Le potentiel de corrosion
E _{pa} , E _{pc}	Potentels de pic anodique et cathodique
ΔE _p	Différence de potentiel entre E _{pa} et E _{pc}
i _{corr}	La densité du courant de corrosion
i _a	Densité de courant partiel anodique
i _c	Densité de courant partiel cathodique
I _{pa} , I _{pc}	Courants de pic anodique et cathodique
V _{corr}	La vitesse de corrosion
η	La surtension
n	nombre d'électrons (valence)
F	nombre de Faraday (96500 coulombs.mole ⁻¹)
M	masse atomique (g.mole ⁻¹).
R	La constante universelle des gaz parfait
R _p	Résistance de polarisation
R _{tc}	Résistance de transfert de charge
R _e	Résistance de l'électrolyte
β _a et β _c	Les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique
OCP	Potentiel à circuit ouvert
Ei %	L'efficacité inhibitrice en %
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
VC	voltampérométrie cyclique
ω	Pulsation
Φ	Le déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel. Logarithme décimal
Log	
Cm ³	Centimètre cube
Cm ²	Centimètre carré

Mpa

Méga pascal

ECS

Électrode au calomel saturé

PANI

Polyaniline

xxx

000

Liste des tableaux

N°	Chapitre	Page
Chapitre I: Etude bibliographique		
Tableau I.1	Principales propriétés de l'aluminium	03
Tableau I.2	Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion (augmentation de la résistance)	04
Tableau I.3	Les alliages à durcissement par écrouissage	05
Tableau I.4	Les alliages à durcissement structural	06
Tableau I.5	Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments d'alliage d'aluminium série 2000.	08
Chapitre II: Matériels et Méthodes		
Tableau II.1	Composition chimique de l'aluminium 2024	33
Tableau II.2	Produits et réactifs utilisés	35
Chapitre III: Résultat et discussion		
Tableau III.1	Les principales bandes de vibration obtenues en FTIR/ATIR permettant l'identification de la polyaniline.	43
Tableau III.2	Potentiels de l'Al 2024 en absence et en présence de PANI dans H ₂ SO ₄ à 0.5M	49
Tableau III.3	Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp de l'aluminium 2024 dans H ₂ SO ₄ en absence et en présence de PANI à différentes concentrations.	51
Tableau III.4	Les Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel pour l'aluminium 2024 à différentes concentrations de PANI dans H ₂ SO ₄ à 0.5 M.	53
Tableau III.5	résultat d'impédance de Nyquist obtenue à différentes concentrations dans H ₂ SO ₄	56

Liste des figures

N°	Chapitre	Page
Chapitre I: Etude bibliographique		
Figure I.1	Maille élémentaire de l'aluminium	03
Figure I.2	Fuselage avion alliage 2X24	07
Figure I.3	La corrosion inter-granulaire	10
Figure I.4	La corrosion galvanique	11
Figure I.5	La corrosion caverneuse	12
Figure I.6	La corrosion par piquûres	12
Figure I.7	Organigramme de classement des inhibiteurs de corrosion	16
Figure I.8	Les différentes structures de la polyaniline (PANi)	19
Figure I.9	Mécanisme d'action de l'aniline	21
Figure I.10	l'allure générale d'un voltamogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques	23
Figure I.11	Principales formes des courbes du suivi du potentiel d'abandon	25
Figure I.12	Courbe de polarisation potentio-dynamique d'un métal passivable.	26
Figure I.13	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de TAFEL	28
Figure I.14	Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation	30
Figure I.15	Circuit électrique équivalent de l'impédance électrochimique	31
Figure I.16	Courbe de Nyquist et Circuit équivalent correspondant	31
Figure I.17	Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation	32
Chapitre II: Matériels et Méthodes		
Figure II.1	Plaque d'aluminium de surface 1 cm ²	34
Figure II.2	Equipment AUTOLAB PGSTAT302N	37
Figure II.3	Cellule électrochimique à trois électrodes	38
Figure II.4	l'FTIR utilisé.	39
Chapitre III: Résultat et discussion		
Figure III.1	Spectre FTIR de la polyaniline synthétisé par la méthode d'oxydation Rapide	43

Figure III.2	Suivi du potentiel de corrosion de la polyaniline au cours du temps d'immersion dans la solution de H ₂ SO ₄ 0,5 M	44
Figure III.3	Voltamogrammes cycliques de PANI à 50 cycles dans H ₂ SO ₄ à 0.5M.	45
Figure III.4	Voltamogrammes cycliques de l'électrode de PANI dans H ₂ SO ₄ à 0.5 M, avec des différentes vitesses de balayage.	46
Figure III.5	Diagramme d'impédance avant cyclage	47
Figure III.6	Diagramme d'impédance après cyclage	48
Figure III.7	Courbes de la résistance de polarisation linéaire (Rp), en absence et en présence de PANI à différentes concentrations dans H ₂ SO ₄ à 0.5M.	50
Figure III.8	Courbes de Tafel enregistré sur l'électrode de l'Al 2024 à différentes concentrations dans H ₂ SO ₄ à 0.5 M	52
Figure III.9	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour le Blanc d'Al 2024 dans H ₂ SO ₄ à 0,5 M et leur circuit équivalent	54
Figure III.10	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour 0,03g/100ml dans H ₂ SO ₄ et leur circuit équivalent.	54
Figure III.11	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour 0,02g/100ml et leur circuit équivalent	54
Figure III.12	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour 0,1 g/100ml et leur circuit équivalent	55

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction.....1

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I	Généralité sur les alliages d'aluminium, corrosion et leur protection.....	3
I.1.1	Généralité sur l'aluminium.....	3
I.1.2	Alliage d'aluminium.....	5
I.1.2.1	Les familles d'alliages d'aluminium.....	5
I.1.2.2	Les séries d'alliages d'aluminium	7
I.1.2.3	Les caractéristiques physico-chimiques des alliages d'aluminium.....	7
I.2	La corrosion des alliages d'aluminium et leur protection.....	8
I.2.1	Types de corrosion.....	9
I.2.1.1	Corrosion chimique.....	9
I.2.1.2	Corrosion électrochimique.....	9
I.2.1.3	Corrosion bactérienne.....	9
I.2.2	Formes de corrosion.....	9
I.2.2.1	Forme généralisée ou uniforme.....	9
I.2.2.2	Forme localisée.....	10
I.2.3	Les facteurs influençant sur la corrosion.....	13

I.3	La protection contre la corrosion.....	14
I.3.1	La protection cathodique.....	14
I.3.2	La protection anodique.....	14
I.3.3	Application des revêtements.....	14
I.3.4	Protection par inhibiteur.....	14
I.4	L'inhibition de la corrosion par les polymères conducteurs (PANI).....	14
I.4.1	Les inhibiteurs de corrosion.....	14
I.4.2	Propriétés des inhibiteurs.....	15
I.4.3	Classement des inhibiteurs.....	15
I.4.4	Efficacité inhibitrice.....	17
I.4.5	Les inhibiteurs polymères (à base des conducteurs polymères).....	17
I.4.6	La polyaniline.....	18
I.4.6.1	La synthèse de la polyaniline.....	19
I.4.6.1.1	La synthèse chimique.....	19
I.4.6.1.2	La synthèse électrochimique.....	20
I.4.6.2	Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline.....	20
I.4.6.3	Les applications de la PANi.....	22
I.5	Méthodes de caractérisation.....	22
I.5.1	Infrarouge (FTIR).....	22
I.5.2	Méthode de la voltampérométrie cyclique.....	22
I.6	Les méthodes électrochimiques.....	24
I.6.1	Les méthodes stationnaires.....	24

I.6.1.1	Méthode du potentiel à circuit ouvert (O.C.P).....	24
I.6.1.2	Courbes de polarisation intensité-potentiel.....	25
I.6.1.3	Méthode de droites de TAFEL.....	27
I.6.1.4	Méthode de la résistance de polarisation R.P (Stern et Geary).....	29
I.6.2	Méthodes non-stationnaires ou transitoires.....	29
I.6.2.1	Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I .E).....	29
I.6.2.1.1	Circuit équivalent associé à un système électrochimique.....	31
I.6.2.1.2	Diagramme d'impédance.....	32

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II	Matériels et Méthodes.....	33
II.1	Conditions expérimentales.....	33
II.1.1	Matériau étudié.....	33
II.1.1.1	Caractérisation de l'électrode de travail.....	33
II.1.1.2	Matériaux utilisés.....	33
II.1.1.3	Préparation de l'électrode de travail.....	33
II.1.2	Produits et réactifs.....	35
II.1.2.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....	35
II.1.3	Solutions utilisées.....	36
II.1.4	Préparation de l'inhibiteur.....	36
II.1.4.1	Procédés de déposition électrochimique de la polyaniline	37
II.2	Montage expérimentale	37
II.2.1	Chaîne électrochimique.....	37

II.2.2	Cellule électrochimique.....	37
II.3	Techniques de caractérisation de la polyaniline.....	39
II.3.1	Caractérisation par FTIR.....	39
II.3.2	Caractérisation par la voltamétrie cyclique.....	39
II.4	Méthodes électrochimiques.....	40
II.4.1	Courbe de polarisation.....	40
II.4.2	Résistance de polarisation linéaire (Rp).....	40
II.4.3	Méthode de Tafel.....	40
II.4.4	Spectroscopie d'impédance.....	41

Chapitre III : Résultat et discussion

III	Résultat et discussion.....	42
III.1	Caractérisation de la polyaniline synthétisé par la méthode chimique.....	42
III .1 .1	Caractérisation par FTIR/ATIR.....	42
III.1.2	Caractérisation électrochimique.....	44
III.1.2.1.	Suivi du potentiel de corrosion de PANI au cours du temps d'immersion.....	44
III.1.2.2.2.	L'influence de la vitesse de balayage.....	45
III.1.2.2.1	Voltamétrie à plusieurs cycliques.....	45
III.1.2.2	Caractérisation par voltamétrie cyclique.....	45
III.1.2.3	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	46

III.2.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP).....	48
III.2 Etude du comportement électrochimique de l'Aluminium 2024 en absence et en présence de la polyaniline dans H ₂ SO ₄ à 0.5 M... ..	48
III.2. 3 La résistance de polarisation linéaire (R _p).....	49
III.2.4 Test de Tafel... ..	52
III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	53
Conclusion.....	58
Références	
Annexe	
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans la nature de numéro atomique 13, de symbole chimique Al; c'est le second métal le plus utilisé après l'acier [1].

Dans le domaine aéronautique, les alliages d'aluminium série 2000 (Al-Cu) occupent une place très importante en raison de leur faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de masse des avions. Les principales caractéristiques physicochimiques des alliages d'aluminium justifiant leur emploi sont leur densité, leur conductivité thermique et électrique, leurs propriétés mécaniques et leur bonne tenue à la corrosion atmosphérique de manière générale. Ses alliages existent sous plusieurs familles et sont groupés en fonction de leurs éléments d'additions principaux.

Malgré les propriétés qu'ils possèdent, ces matériaux peuvent subir plusieurs formes de corrosion, qui sont fréquemment rencontrés sur les structures aéronautiques après quelques années de service, ils peuvent se développer à la surface de l'alliage mais aussi pénétrer jusqu'au cœur de la pièce (corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire...etc.). De ce fait, il est parfois difficile de les détecter. Les conséquences de cette dégradation sur l'intégrité des pièces aéronautiques sont alors désastreuses tant pour la sécurité des aéronefs que pour la santé économique des exploitants.

La corrosion des alliages d'aluminium est un processus de dégradation très complexe, qui peut être influencé par divers facteurs, tels que le type des ions agressifs et sa concentration, le pH du milieu et la température...etc.

Pour lutter contre cette corrosion plusieurs moyens de protection sont applicables selon le milieu agressif parmi ces moyens l'utilisation des inhibiteurs ou des revêtements polymère. Ces derniers sont souvent des systèmes capacitifs qui protègent les métaux d'aluminium.

Comme matériau d'étude a été choisi dans ce travail un alliage de la famille Al-Cu 2024 ayant d'importantes applications dans le domaine aéronautique. Nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de d'aluminium 2024 en présence et en absence d'un inhibiteur polymère conducteur qui est la polyaniline dans un milieu acide H_2SO_4 à 0,5M. Le polymère utilisé est synthétisé par la méthode chimique par oxydation rapide. Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisés : méthodes stationnaires (courbes de polarisation $i=f(E)$, R_p , Tafel), des méthodes électrochimiques non stationnaires (Voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)) et par la technique de caractérisation FTIR.

Ce travail s'articule sur deux parties : la première est une étude bibliographique présente une généralité sur l'aluminium et ces alliages et son comportement vis-à-vis de la corrosion et la protection par le polymère qui est la polyaniline (PANI), ainsi une revue bibliographique sur les techniques électrochimiques utilisés.

La deuxième partie comporte deux chapitres (II) et (III) : le chapitre II présente la méthode de synthèse de polymère et la description des méthodes et conditions expérimentales mise en œuvre au cours de l'étude électrochimique. Le chapitre III : rassemble les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Cette étude se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats entrepris et les perspectives envisagées.



Partie I



Etude

bibliographique

I Généralité sur les alliages d'aluminium, corrosion et leur protection

I.1 Aluminium et ses alliages

I.1.1 Généralité sur l'aluminium

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique ($A=13$). Il est extrait de la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine (Al_2O_3). Il peut également être extrait d'autres minéraux: néphéline, leucite, sillimanite, andalousite, muscovite. Il se cristallise dans le réseau CFC, et son paramètre de maille (a) est de 0,404 nm comme indiqué la figure I.1. Ses principales propriétés sont présentées dans le tableau I.1.

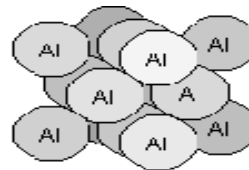
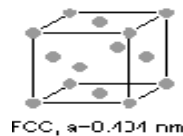


Figure I.1: Maille élémentaire de l'aluminium.

Tableau I.1 : Principale propriétés de l'aluminium

Propriétés atomiques	
Numéro atomique	13
Rayon atomique	142 pm
Masse molaire	27 g.mol ⁻¹
Structure cristalline	C.F.C
Paramètre de maille	0,404 nm
Propriétés physiques	
Masse volumique	2698 kg.m ⁻³
Point de fusion	660 °C
Coefficient de dilatation (8-10)	24
Conductivité thermique	237 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Les faibles propriétés mécaniques de l'aluminium non allié font qu'il ne présente pratiquement aucun intérêt industriel. En effet l'aluminium est un métal extrêmement ductile (A% jusqu'à 70% pour l'aluminium pur à 99,99% à l'état recristallisé) et possède une limite d'élasticité très basse (Rp 0,2 de 15 à 20 MPa pour la nuance précédemment citée) [2].

Les propriétés de l'aluminium permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion en fonction de la nature chimique de l'alliage (tableau I.2).

Tableau I.2 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion (augmentation de la résistance) [3].

Séries	Eléments d'alliage	Particules intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5	Piqures, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
1000	Aucun	Al_3Fe Al_6Fe $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqures, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg	$FeSiAl_5$ Fe_2SiAl_8 $Al_8Si_6Mg_3Fe$ Mg_2Si	Piqures, généralisée
3000	Mn	Al_6Mn Al_6MnFe	Piqures, généralisée
4000	Si	Si	
7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqures, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu	$CuFeMnAl_6$ Al_2Cu Al_2CuMg	Piqures, généralisée, sous contrainte, (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

I.1.2 Alliage d'aluminium

I.1.2.1 Les familles d'alliages d'aluminium

Les huit familles d'alliages d'aluminium se divisent en deux groupes bien distincts en relation avec leur mode de durcissement. Le premier groupe est constitué des alliages à durcissement par écrouissage. Ce sont les familles 1000, 3000, 5000 et 8000. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont déterminées par le durcissement plastique qui correspond à une modification structurale du métal [4].

Le second groupe est constitué des alliages à durcissement structural. Parmi ces familles on trouve les séries 2000 et 6000. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont déterminées par le traitement thermique, généralement effectué à la fin de la gamme de transformation, en trois étapes : mise en solution, trempe et revenu (ou maturation). Le phénomène de durcissement résulte de la précipitation provoquée et contrôlée de certaines phases à l'intérieur de la matrice d'aluminium qui vont produire une augmentation des propriétés mécaniques. Dans cette étude, l'alliage 2024 à durcissement structural appartenant à la famille 2000 a été étudié (tableau I.3 et tableau I.4) [4].

Tableau I.3 : Les alliages à durcissement par écrouissage

Famille	Eléments d'alliage	% en masse	Addition possible
1000	Aucun	-	Cuivre
3000	Manganèse	0.5 - 1.5	Magnésium-cuivre
5000	Magnésium	0.5 – 5	Manganèse-chrome
8000	Fer, silicium et d'autres éléments	Si : 0.3- 1 Fer : 0.6 – 6	Nickel

Tableau I.4: Les alliages à durcissement structural

Famille	Elément d'alliage	% en masse	Addition possible
6000	Magnésium et silicium	Mg : 0.5 – 1.5	Silicium – magnésium-manganèse
2000	Cuivre	2 – 6	/
7000	Magnésium et zinc	Zn : 5 – 7 Mg : 1 – 2	Cuivre
4000	Silicium	0.8 – 1.7	/

En métallurgie, les familles d'alliages d'aluminium de corroyage se divisent en deux groupes très distincts tant par la gamme de fabrication que par certaines propriétés comme : Les alliages à durcissement structural, et les alliages sans durcissement structural.

- Alliage à durcissement par écrouissage : l'écrouissage se traduit par une augmentation de la résistance mécanique de la dureté et par perte de ductilité.
- Alliage à durcissement structural : les caractéristiques mécaniques maximales de ces alliages sont obtenues par un traitement en trois étapes : chauffage, refroidissement et maintien [2].

Ces différentes séries d'alliages d'aluminium se devise en deux autres sous-catégories, selon le moyen d'obtention de leurs propriétés finales :

Les alliages non trempant : durcis par écrouissage. Ces alliages auront des propriétés mécaniques induites par les éléments d'addition qui leur ont été ajoutés, par les traitements thermiques (adoucissement par exemple) et par le taux d'écrouissage qui leur a été appliqué. Ces alliages sont ceux des séries 1xxx, 3xxx, 4xxx et 5xxx.

Les alliages trempant : dont l'intérêt principal est de pouvoir obtenir une gamme variée de propriétés mécaniques en réalisant des traitements thermomécaniques adaptés. Ces alliages sont ceux des séries 2xxx, 6xxx et 7xxx [5].

I.1.2.2 La série d'alliage d'aluminium 2XXX

Série 2XXX (Alliage Al-Cu) : Dans cette série le cuivre est utilisé comme principal élément d'alliage et permet d'augmenter la résistance à la traction grâce au traitement thermique par solution. Ces alliages n'ont pas le même niveau de résistance à la corrosion atmosphérique comme beaucoup d'autres alliages d'aluminium. Par conséquent, ces alliages sont généralement protégés par anodisation (Figure I.2).

La série 2XXX est traitable à la chaleur qui a une bonne combinaison de haute résistance (surtout à des températures élevées), de ténacité et de soudabilité [6].

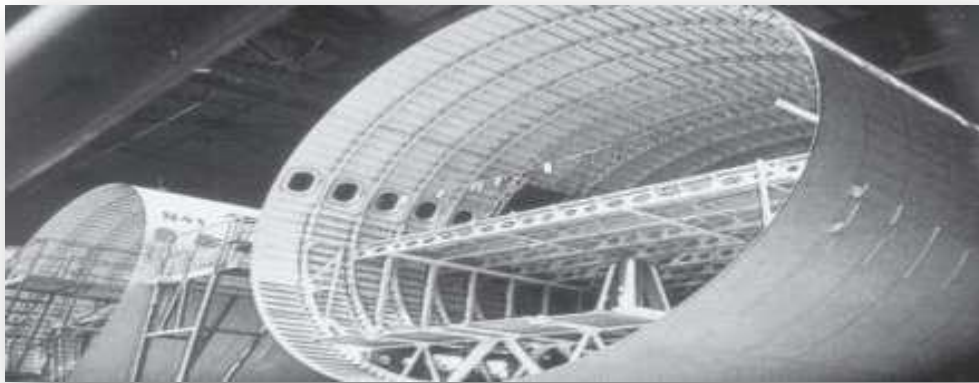


Figure I.2 : Fuselage avion alliage 2X24

Puisque alliages de la série 2xxx sont difficiles à souder, ils sont largement utilisés dans les ailes d'avion et les composants du fuselage.

L'alliage le plus connu de la série est le 2024 qui sont utilisé dans le transport militaire et civil.

I.1.2.3 Les caractéristiques physico-chimiques des alliages d'aluminium

Certaines caractéristiques des matériaux, comme les propriétés intrinsèques (module de Young, masse volumique, coefficient de dilation) sont essentiellement fonction de la composition chimique de l'alliage. Celles-ci sont donc difficilement modifiables. Par contre, les propriétés extrinsèques des matériaux, comme la ductilité, la limite d'élasticité, la résistance à la traction, la dureté et la ténacité peuvent être modifiées soit par l'addition judicieuse d'éléments d'alliages, soit par l'application de traitement thermique, d'où :

L'alliage d'aluminium 2024 est soudable uniquement par soudage par friction et a une usinabilité moyenne. En raison de sa faible résistance à la corrosion, il est souvent revêtu d'aluminium ou d'Al-Zn pour une bonne protection. Cet alliage possède un certain nombre de propriété tel que [7.6.8]:

- Une densité de 2.78gcm^{-3}
- Un coefficient de dilatation $22,9. 10^{-6} \text{ k}^{-1}$
- Module d'élasticité 73000 Mpa
- Intervalle de fusion 500 - 638 °C

Le tableau I.5 présente la composition chimique en pourcentage massique des différents éléments d'alliage d'aluminium série 2000.

Tableau I.5: Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments d'alliage d'aluminium série 2000.

Alliage	-	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti
2017A	Min	-	-	3,50	0,40	0,40	-	-	-	-
	Max	0,80	0,70	4,50	1,00	1,00	0,10	-	0,25	-
2024A	Min	-	-	3,80	0,30	1,20	-	-	-	-
	Max	0,5	0,5	4,90	0,90	1,80	0,10	-	0,25	0,15

I.2 La corrosion des alliages d'aluminium et leur protection

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [9, 10]. Les pertes économiques en matériel qui peuvent être attribuées à la corrosion en général sont très importantes. On distingue les effets directs qui concernent les dépenses dues à la détérioration du matériel et son remplacement et ces effets indirects qui sont sans doute plus importants. Il s'agit [11]:

- Des pertes de productivité consécutives à l'arrêt des installations pour réparation.
- Des pertes de production (fuites dans la canalisation, émissions de gaz,...).

- Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- Coût dû à l'utilisation de matériau plus noble.
- Contamination des matières fabriquées par des produits de corrosion.

I.2.1 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion à savoir [12,13] :

- Corrosion chimique
- Corrosion électrochimique
- Corrosion bactérienne (biologique)

I.2.1.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide. Exposés à l'air, sous l'action de l'oxygène, des oxydes de soufre et d'azote produits par les combustions de différents combustibles, les métaux se recouvrent d'une couche d'oxyde [14].

I.2.1.2 Corrosion électrochimique

Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal, anodiques et cathodiques.

I.2.1.3 Corrosion bactérienne

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme du mode de corrosion peut être de type chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique [11].

I.2.2 Formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [11.15.16].

I.2.2.1 Forme généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte

de poids ou la diminution d'épaisseur du métal. C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par une attaque de toute la surface du métal en contact avec le milieu corrosif, elle ne modifie que très peu les qualités de résistance du matériau [17].

I.2.2.2 Forme localisée

Plusieurs formes existent dans la corrosion localisée :

- La corrosion inter-granulaire : se produit aux joints de grains d'un matériau. Un joint de grains présente des caractéristiques différentes de celles rencontrées au niveau du grain lui-même.

De plus, des phénomènes de ségrégation et de précipitation peuvent se produire du fait de la différence énergétique entre joint et grains. La corrosion inter-granulaire peut se manifester soit hors phénomènes de précipitation, soit lors de la précipitation d'une seconde phase (Figure I.3).

Lorsque les phénomènes de précipitation n'interviennent pas, la corrosion inter-granulaire est alors uniquement liée à la composition et à la structure atomique du joint de grains [18].

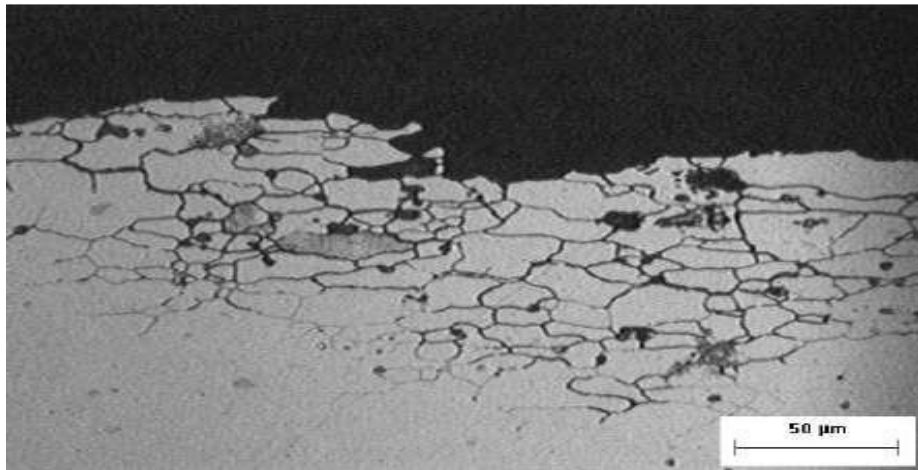


Figure I.3 : La corrosion inter-granulaire

- La corrosion exfoliante: la corrosion exfoliante d'un métal exposé à un environnement agressif est un type de corrosion qui provoque la délamination de l'alliage parallèlement à sa surface. Il est établi que l'attaque feuilletant de ce type d'alliage est étroitement liée à leur susceptibilité à la corrosion inter-granulaire [18].
- La corrosion galvanique :est une forme de corrosion localisée dans la zone de contact entre deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. Ce phénomène, pour

survenir, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique). Ceci peut être observé par mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou atmosphère humide. C'est aussi le cas en général des alliages, contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice. On parle alors de phénomènes de micro couplage galvanique (Figure I.4).

La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier [19].

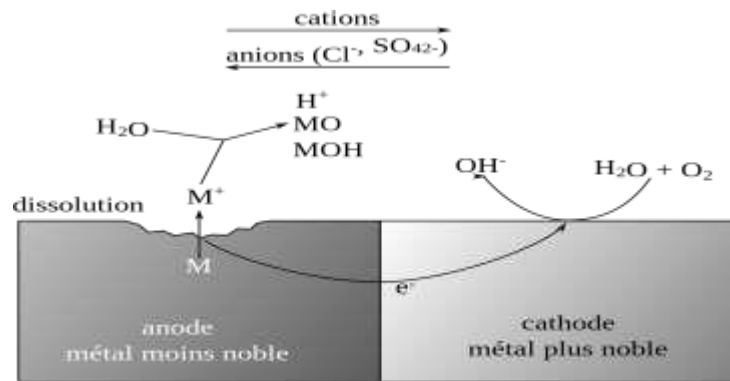


Figure I.4 : La corrosion galvanique

- La corrosion caverneuse: est due à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné (appelé « crevasse » ou « caverne ») et la solution extérieure. L'aluminium est en général les alliages d'aluminium sans cuivre sont peu sensibles à la corrosion caverneuse (Figure I.5) [19].



Figure I.5 : La corrosion caverneuse

- La corrosion par piqûres : est une forme de corrosion localisée définie par la dissolution du matériau en certains sites discrets de la surface de manière très rapide, alors que l'essentiel de la surface n'est sensiblement pas attaqué. Les piqûres générées se présentent sous forme de cavités de dimensions faibles mais de profondeur importante. Ce type de corrosion concerne la plupart du temps les matériaux passivables.

La corrosion par piqûres d'un matériau dans un électrolyte ne peut se manifester que dans des conditions bien définies. Le milieu doit contenir suffisamment d'espèces agressives afin de générer une rupture locale du film de passivité et les piqûres ne se développent que pour un potentiel supérieur à celui nécessaire à l'amorçage de celles-ci, noté (Figure I.6) [18].

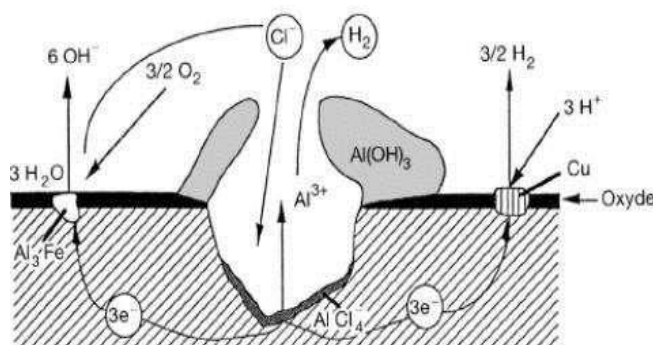
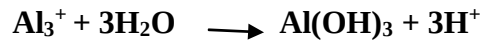


Figure I .6 : La corrosion par piqûres

La corrosion par piqure a été décrite comme un mécanisme en dix étapes :

- ✚ Adsorption des ions chlorures au niveau des défauts du film d'oxyde puis migration dans le film.
- ✚ Réduction du dioxygène dissous et charge de la capacité de double couche.
- ✚ Rupture du film aux niveaux de défauts.
- ✚ Oxydation de l'aluminium et formation de complexes chlorurés (AlCl^{4-}) et hydroxychlorurés ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$).
- ✚ Dissolution des complexes chlorurés et re-passivation de la piqure.
- ✚ Enrichissement en chlorure en fond de piqure et formation d'une couche stable de chlorures, oxychlorures.
- ✚ Hydrolyse des chlorures d'aluminium et acidification du fond de la piqure jusqu'à des valeurs de pH inférieures à 3. La réaction peut être simplifiée ainsi :



- ✚ Diffusion des ions Al^{3+} depuis le fond de la piqure vers l'ouverture et précipitation en $\text{Al}(\text{OH})_3$ au contact du milieu plus alcalin (sur les parois latérales sièges de la réaction cathodique et donc d'une certaine alcalinisation).
- ✚ Entretien de la piqure par dissolution de l'aluminium dans la solution acide de chlorure d'aluminium et production d'hydrogène limitant l'accumulation des chlorures et repoussant les produits de corrosion vers l'ouverture de la piqure.
- ✚ Re-passivation de la piqure par obstruction ou perte de stabilité de la couche de chlorure (retour à l'étape 5) [19].

I.2.3 Les facteurs influençant sur la corrosion

Il existe des conditions, se rapportant au milieu réactionnel et à la présence de l'échantillon métallique, qui président aux destinées du phénomène de corrosion. Il s'agit en l'occurrence de la concentration du réactif, du pH, de la température, du temps d'immersion et de la surface du métal...etc.

I.3 La protection contre la corrosion

Les divers modes de protection doivent agir par conséquent soit sur le métal, soit sur la solution ou les deux à la fois. D'une façon générale, les moyens de protection utilisés actuellement sont nombreux, très différents et par fois complémentaires, ils peuvent être classés selon les catégories suivantes:

I.3.1 La protection cathodique

Qui est une méthode très employée consiste à prévenir la dissolution du métal par abaissement de son potentiel électrochimique soit au moyen d'anodes sacrificielles, soit à l'aide des générateurs électriques.

I.3.2 La protection anodique

Repose quant à elle sur la propriété qu'ont certains métaux de se passiver dans un milieu donné lorsqu'ils sont convenablement polarisés dans le domaine anodique, cette protection est réalisée soit électriquement soit au moyen d'un inhibiteur.

I.3.3 Application des revêtements

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification ; en d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. La lutte contre la corrosion se fait par la prévention par un choix judicieux des matériaux [19].

I.3.4 Protection par inhibiteur

C'est une méthode très employée qui consiste à ajouter ce dernier à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

I.4 L'inhibition de la corrosion par les polymères conducteurs (PANI)

I.4.1 Les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est un composé chimique qui, additionné à faible teneurs au milieu corrosif, ralentit la corrosion d'un métal se trouvant au contact de ce milieu [20]. Ou d'autre sens, un inhibiteur est une substance qui retard la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement corrosif en faible concentration.

I.4.2 Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ✚ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico- chimiques de ce dernier.
- ✚ Être stable en présence d'autres constituants du milieu.
- ✚ Être stable dans le domaine de températures utilisé.
- ✚ Être efficace à faible concentration.
- ✚ Être efficace dans les conditions d'utilisation.
- ✚ Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- ✚ Être compatible avec les normes de non-toxicité.

I.4.3 Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- ❖ La **composition chimique** des produits :
 - inhibiteurs organiques
 - inhibiteurs inorganique (minéraux)
- ❖ Les **mécanismes d'action électrochimique** (ou réaction partielle) :
 - inhibiteurs anodique
 - inhibiteurs cathodiques
 - inhibiteurs mixte
- ❖ Les **mécanismes d'interface et principe d'action** (mécanisme réactionnel) :
 - inhibiteurs d'adsorption
 - inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation)
 - Élimination de l'agent corrosif
- ❖ Par **domaine d'application** :
 - milieu acide
 - milieu neutre
 - peinture et phase gazeuses

L'organigramme de classement des inhibiteurs de corrosion est représenté dans la Figure I.7.

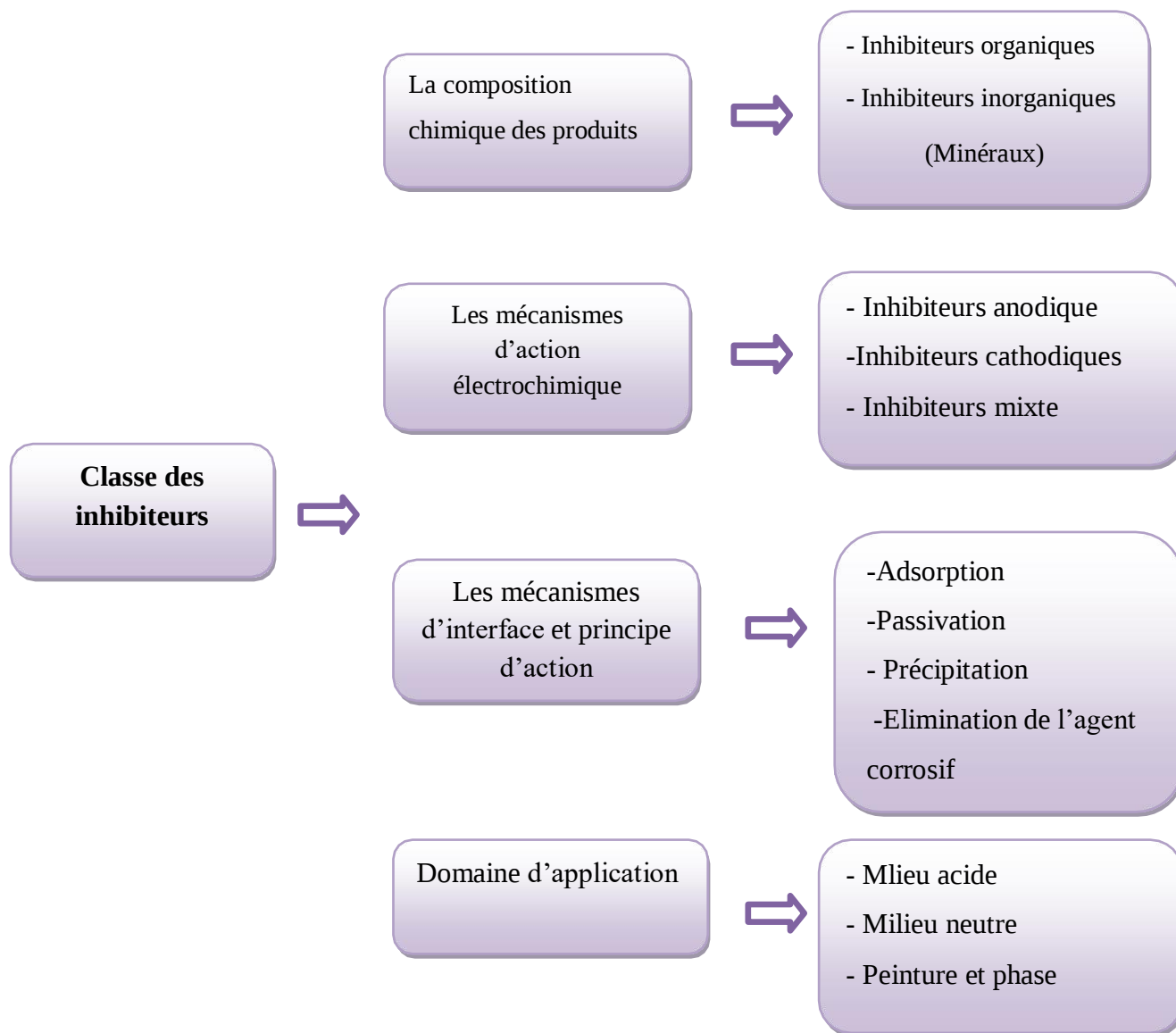


Figure I.7: Organigramme de classement des inhibiteurs de corrosion [21].

I.4.4 Efficacité inhibitrice

L'efficacité de l'inhibiteur (pouvoir inhibiteur) caractérise le ralentissement de la corrosion dans tous les types de mécanisme d'inhibiteur, c'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice (IE%) d'un inhibiteur s'exprime par l'équation :

$$IE\% = \frac{i_{0corr} - i_{inhcorr}}{i_{0corr}} \times 100 \quad (I.1)$$

Et aussi on peut calculée à partir de la résistance de polarisation par rapport à la résistance à blanc (sans inhibiteur) selon la relation suivante :

$$IE\% = \frac{Rp - Rp_0}{Rp} \times 100 \quad (I.2)$$

IE(%) : efficacité de l'inhibiteur de corrosion exprimée en %.

i_{corr} : densité du courant de corrosion sans inhibiteur ($A.cm^{-2}$).

$i_{inhcorr}$: densité du courant de corrosion avec l'inhibiteur ($A.cm^{-2}$).

R_p : résistance de la polarisation du métal sans inhibiteur de corrosion exprimée en $\Omega.cm^2$.

R_{p0} : résistance de la polarisation du métal en présence de l'inhibiteur de corrosion exprimée en $\Omega.cm^2$ [22].

I.4.5 Les inhibiteurs à base des conducteurs polymères

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques, à côté de ces polymères « usuels » [23].

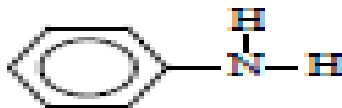
Le champ d'application des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété des caractéristiques que l'on peut obtenir avec des systèmes différents [24] comme : le stockage de l'énergie (batteries, piles rechargeables), lutte anti-corrosion, transport électrique, les capteurs chimiques et biomédicaux et les détecteurs d'explosifs ultrasensibles.

I.4.6 La polyaniline

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline [25].

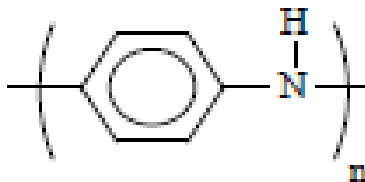
- **Formule chimique du monomère**

La formule de la monomère aniline est C_6H_7N .



- **Structure de la polyaniline :**

Pour la polyaniline, on écrit - $(C_6H_5N)_n$ -, si l'on a n motifs monomères. La structure simplifiée de la PANi est la suivante :



Ceci dit, cette structure n'est pas figée. Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes emeraldine base, leucoemeraldine, emeraldine sel (conducteur électronique), et pernigraniline [26]. Ces structures sont présentées dans la Figure I.8.

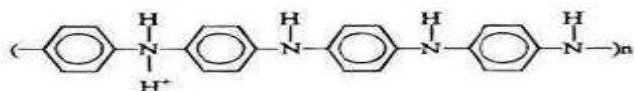
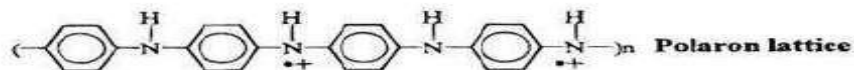
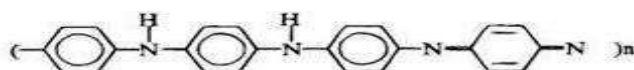
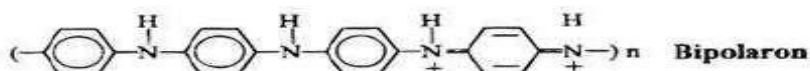
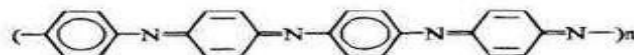
Leucoemeraldine base**Leucoemeraldine salt****Emeraldine salt****Emeraldine base****Pernigraniline**

Figure I.8 : Les différentes structures de la polyaniline (PANi) [26]

I.4.6.1 La synthèse de la polyaniline

Il existe différentes voies de synthèse chimique et électrochimique de la polyaniline, ils ont été étudiées et optimisées depuis une trentaine d'années [27].

I.4.6.1.1 La synthèse chimique

La polyaniline peut être synthétisée par une polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule et même phase [28].

La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide H_2SO_4 , pour un pH entre 1 et 3.

I.4.6.1.2 La synthèse électrochimique

La synthèse par voie électrochimique permet un contrôle fin des étapes d'initiation et terminaison et procède stoechiométriquement du point de vue électrochimique [29]. En plus les réactions électrochimiques sont souvent plus propres que les procédés chimiques, les méthodes généralement utilisées pour ce mode de synthèse sont de plusieurs types :

- Intensiostatique (ou à courant constant) : classiquement une valeur de densité de courant adéquate sur une électrode de platine.
- Potentiostatique (ou à potentiel constant) : ceci conduit généralement à des dépôts poudreux, peu adhérents à l'électrode.
- Balayages en potentiel (voltammétrie cycle) : cette technique donne un polymère fortement adhérent à la surface de l'électrode. Des films épais et pelables peuvent être fabriqués. Ils sont conducteurs électriques [30].

I.4.6.2 Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline (figure I.9) a été étudié par plusieurs auteurs [31,32]. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère afin d'obtenir un cation radical.

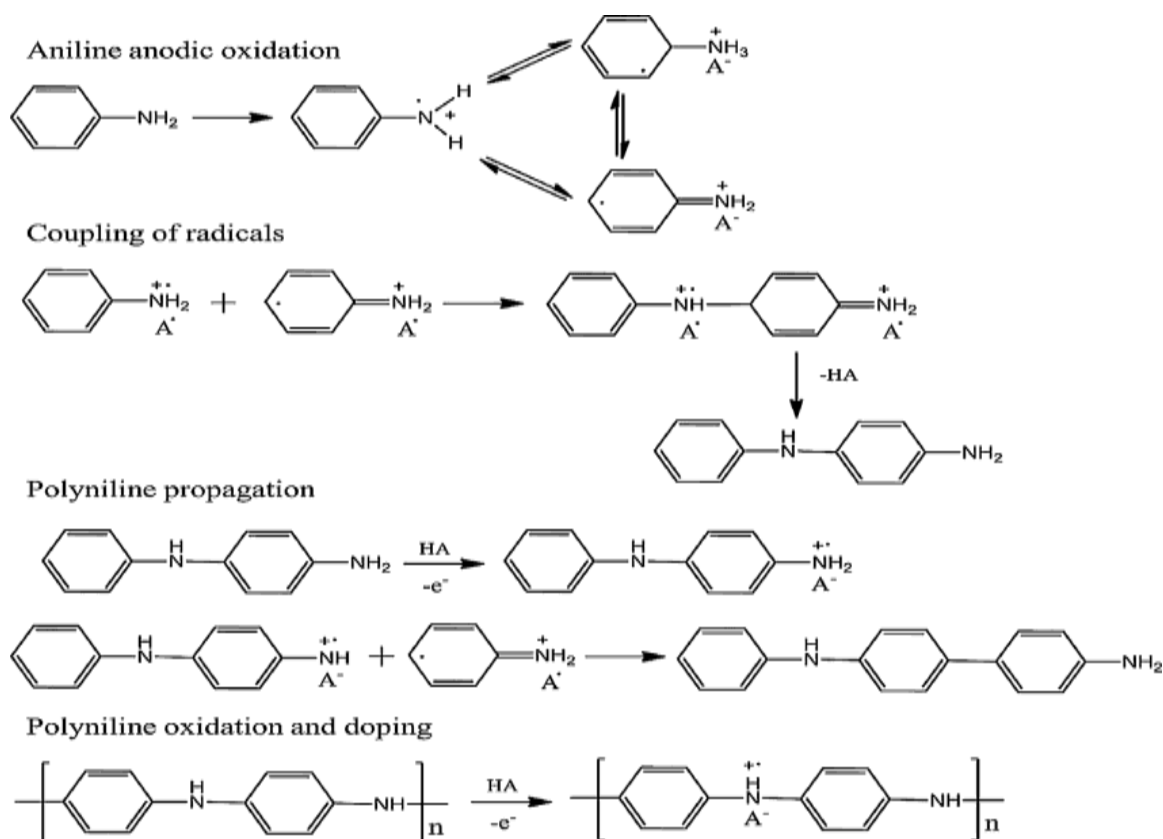


Figure I.9 : Mécanisme d'action de l'aniline

- ❖ En première étape la formation du cation radical de l'aniline deux mécanismes sont proposés :

Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline : le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline où bien :

- Couplage de deux cations radicaux : ce deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature.

Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical, ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical.

La chaîne polymère obtenue est sous la forme réduite (L.E). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline (P.N.G.B).

- ❖ Ensuite, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère.

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation des sites imines, une forme base de la PANI. A ce stade, la polyaniline est sous sa forme émeraude sel.

I.4.6.3 Les applications de la PANi

La polyaniline reste encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes, mais commencent à percer en ce début de millénaire. On peut citer:

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- Optique non linéaire; transistors organiques
- Protection contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates) [26-25]

I.5 Méthodes de caractérisation

I.5.1 Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions.

En spectrophotométrie IR on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre 400 cm^{-1} et 650 cm^{-1} .

I.5.2 Méthode de la voltampérométrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode potentiodynamique, qui apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode. Le principe de cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante :

$$E_f = E_i \pm vt \quad (I.3)$$

Où :

v : La vitesse de balayage en potentiel exprimée en Volts.s^{-1} .

t : Temps en seconde.

La courbe $I = f(E)$ obtenue est un voltampérogramme cyclique qui est caractéristique des réactions d'oxydo-réduction se produisant sur l'électrode lors d'un balayage de potentiel positif (aller) et négatif (retour). Pour un mécanisme réversible par exemple, le voltampérogramme peut présenter un pic anodique et un pic cathodique pour un cycle complet. Les caractéristiques voltampérogrammes dépendent du mécanisme global de la réaction électrochimique. Dans le cas d'un système Ox/Red simple, ce mécanisme peut être réversible ou irréversible.

❖ L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ est représentée en Figure I.10.

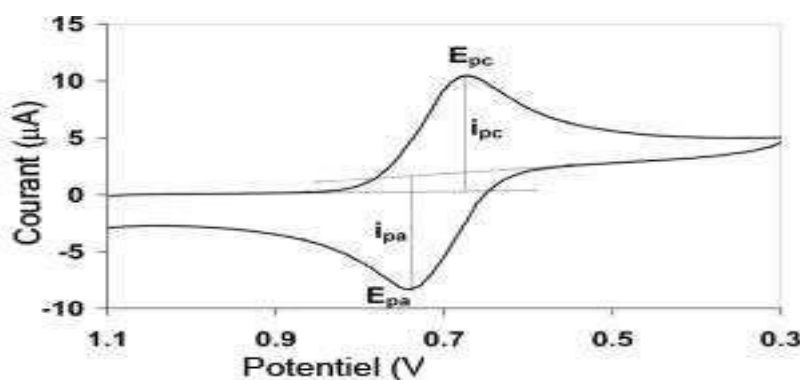


Figure I.10 : l'allure générale d'un voltamogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques [33].

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [34].

I.6 Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires (non stationnaires). Le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps permet de caractériser la modification de l'interface métal /film passif /électrolyte. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, résistance et capacité de film) [35].

I.6.1 Les méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox présents dans la solution [36]. Les plus employées pour étudier les inhibiteurs de corrosion sont:

I.6.1.1 Méthode du potentiel à circuit ouvert (O.C.P)

Également appelé potentiel en circuit ouvert (OCP), potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos, utile, thermodynamique, d'équilibre et même parfois potentiel à courant nul. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable [37].

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend, par rapport à une électrode de référence, un potentiel (Figure I.11) qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée « potentiel d'abandon ».

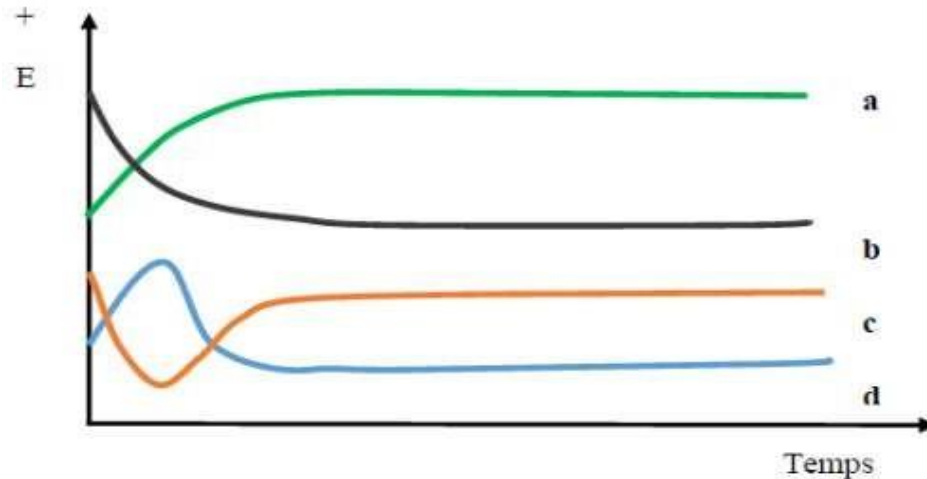


Figure I.11 : Principales formes des courbes du suivi du potentiel d'abandon

Courbe a : Le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a une passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur

Courbe b : Le potentiel devient de moins en moins noble. Ou plus négatif, il y a une attaque continue du métal.

Courbe c : Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a une attaque suivie de passivation.

Courbe d : Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

I.6.1.2 Courbes de polarisation intensité-potentiel

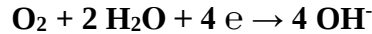
Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Les courbes intensité-potentiel $E=f(I)$ ou $I=f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation [38].

La courbe de polarisation $I=f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est composée de deux branches :

- La branche anodique : correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- La branche cathodique : correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réductions (milieu neutre) :



La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent peuvent être influencé par un certain nombre de facteur, relatifs à la structure du métal, son état de surface, ou par des facteurs liés à la solution tel que l'agitation, pH et la température [35]. La Figure I.12 montre la courbe de polarisation potentio-dynamique d'un métal passivable.

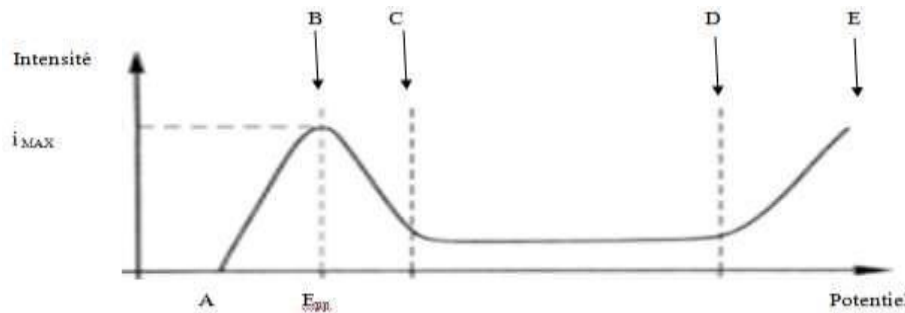


Figure I.12 : Courbe de polarisation potentio-dynamique d'un métal passivable.

La courbe de polarisation intensité-potentiel, font paraître pour certains alliages plusieurs domaine, comme le montre la figure ci-dessous [39].

A : Représente le point E ($I=0$)

AB : Domaine de dissolution du métal : la densité decourant croît exponentiellement avec le potentiel, BC : Une chute brutale de la densité de courant dû à la formation d'un film passifqui protège la surface

CD : Domaine de passivation, DE : Augmentation de la densité de courant lié audécollement du film protecteur.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivante une loi de Butler-Volmer [40].

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\gamma}{b_a} \right) - i_0 \exp \left(-\frac{\gamma}{b_c} \right) \quad (\text{I.4})$$

Avec:

i : La densité de courant.

i_0 : La densité de courant d'échange.

η : La surtension à l'électrode ($E - E_{\text{corr}}$).

I.6.1.3 Méthode de droite de TAFEL

La méthode de TAFEL sert à déterminer le courant et le potentiel de corrosion d'un métal dans la solution.

Cette méthode détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. Les courbes $\log i = f(E)$ qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites « droites de TAFEL » [41].

En effet, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{\text{corr}}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} = \left[\exp \left(\frac{2,303}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{2,303}{b_c} \right) \right] \quad (\text{I.5})$$

Où :

i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodiques et cathodiques

i_{corr} le courant de corrosion

b_a et b_c les pentes de TAFEL des réactions anodiques et cathodiques en représentation

$\log i = f(E)$ avec :

$$b_a = \frac{2,303 * R * T}{a F} \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Et } b_c = \frac{2,303 * R * T}{(1-a) n F} \quad (\text{I.7})$$

Avec:

F : est la constante de Faraday

R : la constante universelle des gaz parfait

T : la température

n : le nombre d'électron transférés et α le coefficient de transfert de charge

Dans le cas de fortes surtensions anodiques η_a ou cathodiques η_c (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable.

Quand ΔE est nulle $E=E_{eq}$, on a alors: le courant de corrosion tend aisément vers le courant limite: $i_{corr}=i_{lim}$, ainsi l'extrapolation de la droite de TAFEL au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange I . De même pour $E =E_{corr}$, l'extrapolation conduit à la détermination du courant de corrosion I_{corr} [42]. Comme le montre la Figure I.13.

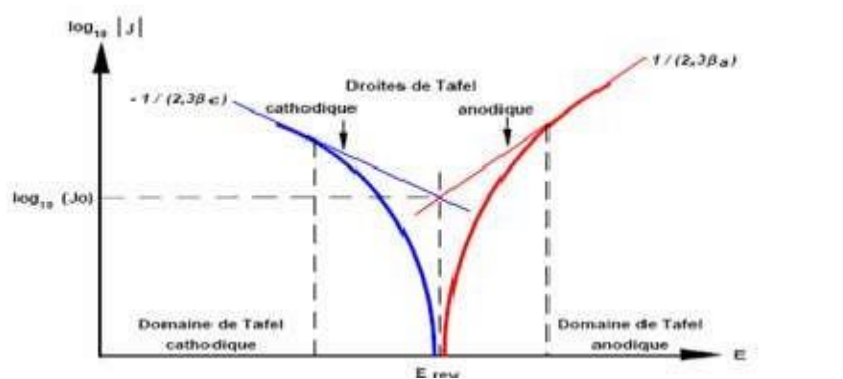


Figure I.13: détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de TAFEL

Sur le plan quantitatif, la mesure du courant, rapportée à la surface de l'électrode, permet de remonter à la vitesse de corrosion par un calcul basé sur l'application de la loi de Faraday. La vitesse de corrosion peut être reliée directement à la densité de courant de corrosion par la relation suivante :

$$V_{corr} = M * t * \frac{i_{corr}}{nF} \quad (I.8)$$

Où :

V_{corr} : vitesse de corrosion ($g.sec^{-1}.cm^{-2}$).

M : masse atomique ($g.mole^{-1}$).

t : temps d'immersion du métal dans la solution (sec).

i_{corr} : densité de courant de corrosion ($A.cm^{-2}$).

F : nombre de Faraday (96500 coulombs.mole⁻¹).

n : nombre d'électrons (valence)

Cette représentation permet de déterminer des paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion [42].

I.6.1.4 Méthode de la résistance de polarisation R.P (Stern et Geary)

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 20 mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant I correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary, qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer précédemment citée selon la relation :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) E_{\text{corr}} = R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} * \frac{1}{I_{\text{corr}}} = \frac{k}{I_{\text{corr}}} \quad (\text{I.9})$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion et b_a et b_c les pentes de TAFEL anodique et cathodique [43].

I.6.2 Méthodes non-stationnaires ou transitoires

Les techniques non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de telle sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps.

I.6.2.1 Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est la méthode la plus puissante qui permet d'avoir des informations qui constituent le processus électrochimique global. Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel, car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [44]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} \quad (\text{I.10})$$

Où :

ω : représente le déphasage entre courant

et potentiel $|Z(\omega)|$: représente le module de l'impédance.

C'est précisément le module et le déphasage de cette impédance que l'on va s'attacher à déterminer pour caractériser le système électrochimique [45].

Il existe principalement deux manières de représenter l'analyse fréquentielle de la variation d'impédance :

- **Diagramme de Nyquist** : consistant à représenter, pour chaque valeur de ω , l'opposé de la partie imaginaire $-Z_{im}(\omega)$, en fonction de sa partie réelle $Z_{re}(\omega)$.

On obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe et qui peut être écrit sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad |Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{1/2} \quad (I.11)$$

Ou :

Z_{re} : la partie réelle

Z_{im} : la partie imaginaire.

C'est généralement cette dernière représentation qui est adaptée, car elle présente l'avantage de ne faire apparaître qu'un seul graphe (Figure I.14).

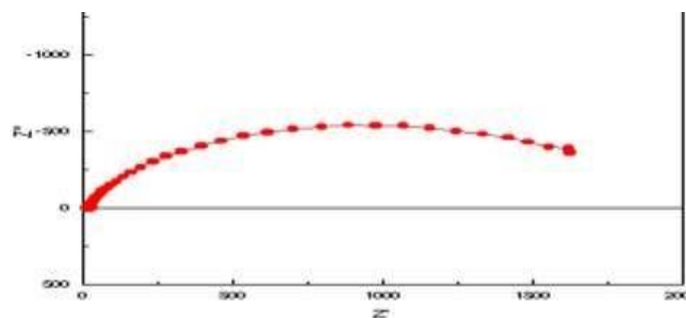


Figure I.14: Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.

I.6.2.1.1 Circuit équivalent associé à un système électrochimique

A partir des tests de simulations par logiciel NOVA 2.1.4, nous avons optés pour le circuit équivalent de la Figure I.15, un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant ces modèles électriques.

Le circuit représenté dans la Figure I.15 est appelé « circuit de Randles » qui contient :

- Résistance de solution (R_s) : présente loin de l'interface
- Élément à Phase constante (CPE) : présente un établissement de la double couche comme capacité imparfaite.
- Résistance de transfert de charge (R_{tc}) : effectué simultanément (en parallèle) avec CPE.

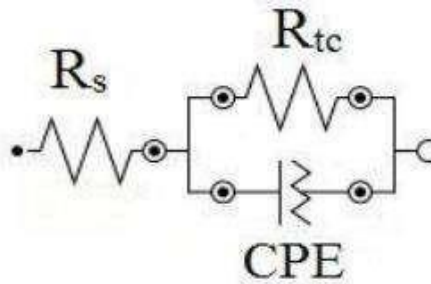


Figure I.15 : Circuit électrique équivalent de l'impédance électrochimique

La figure I.16 montre, lorsque l'impédance faradique est dominée par le transfert de charge, le diagramme se réduit à un demi-cercle.

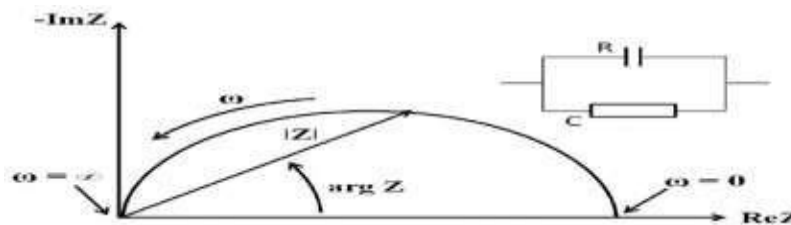


Figure I.16: Courbe de Nyquist et Circuit équivalent correspondant [46].

I.6.2.1.2 Diagramme d'impédance électrochimique

- **Diagramme de Bode** : consiste à représenter séparément le logarithme décimal du module de l'impédance $\log|Z|$ et le déphasage ϕ en fonction du logarithme décimal de la fréquence $\log\omega$.

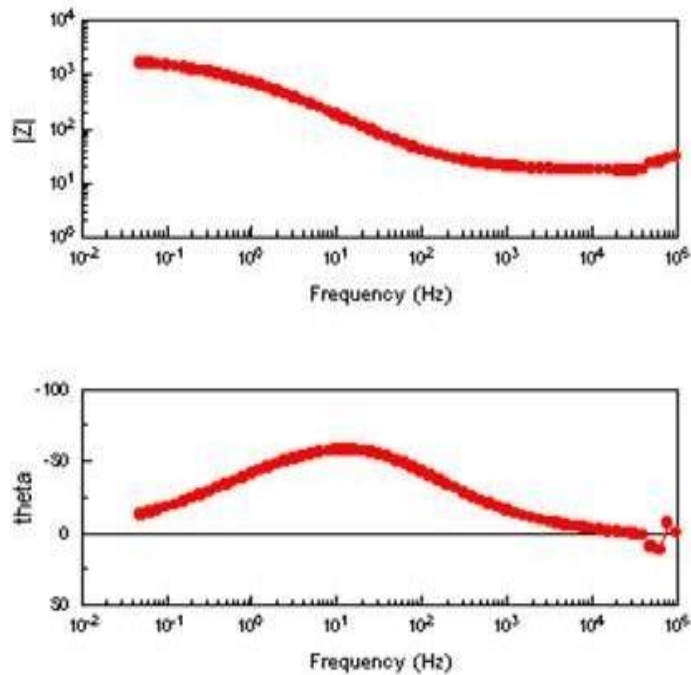


Figure. I.17: Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation



Partie II



Etude expérimentale

II Matériels et méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, les techniques électrochimiques et d'analyses utilisées pour permettre d'étudier le phénomène de corrosion de l'alliage d'aluminium série 2024 en milieu acide en absence et en présence de la polyaniline. Une description des matériaux polymère, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de comportement de la polyaniline en milieu acide sur l'alliage de l'aluminium série 2024.

II.1 Conditions expérimentales

II.1.1 Matériau étudié

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'alliage d'aluminium 2024.

II.1.1.1 Caractérisation de l'électrode de travail

La composition chimique de l'électrode de travail est illustrée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'aluminium 2024

Eléments	Al	Cu	Fe	Mn
Massique %	94,68	4,46	0,34	0,68

L'alliage d'aluminium 2024 est un alliage de la série 2xxx dont le cuivre est le principal élément. Ce type d'aluminium est généralement utilisé dans des applications nécessitant un rapport résistance/poids élevée, ainsi qu'une bonne résistance à la fatigue. Il présente une bonne tenue à la ténacité et à la propagation de fissures.

II.1.1.2 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode est découpée mécaniquement à partir d'une plaque d'aluminium sous une forme carrée de surface 1 cm² (Figure II.1).

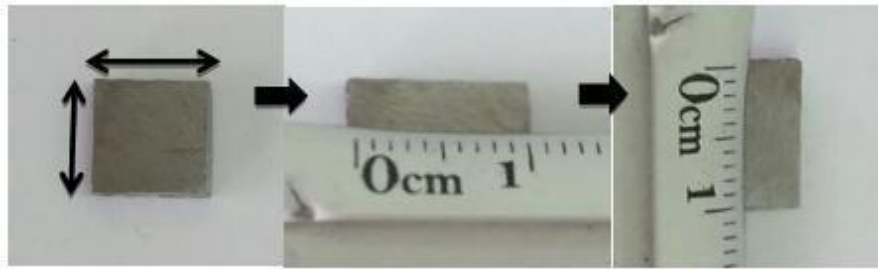


Figure II.1 : Plaque d'aluminium de surface 1 cm².

Puis souder l'électrode à un fil électrique. Dans cette étape on utilise fer à souder et l'étain. L'étain fond grâce à la chaleur de fer à soude.

- L'ensemble est enrobé dans une résine thermodurcissable à deux composants (la résine et le durcisseur).
- L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pour permettre à la résine de se solidifier.

Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone et à l'eau distillée puis d'un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

II.1.2 Produits et réactifs

II.1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés

Le tableau II.2 présente, les réactifs utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Tableau II.2: Produits et réactifs utilisés

Produits	Formule chimique	Pureté %	Aspect	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
Aniline	C ₆ H ₇ N	99,5	Liquide	93.13	1.02
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95-98	Liquide	98	1.84
Aluminium (Al)	Al	99 ,99	Métal	27	2,7
Polyaniline	(C ₆ H ₅ N) _n	-	Film	-	-

Remarque : la polyaniline est le produit de synthèse électrochimique obtenu par polymérisation de l'aniline par la méthode chimique **d'oxydation rapide** sur le métal d'Aluminium (Al), en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) à 0.5M.

II.1.3 Solutions utilisées

Dans ce travail, l'ensemble des travaux concernant l'élaboration des collecteurs de courant, soit la modification de la surface de l'aluminium par la polyaniline, ont été réalisés dans une solution d'acide sulfurique d'une concentration de 0,5 mol/L. Deux types de solutions ont été utilisés:

- **Solution d'acide sulfurique à 0.5M :** cette solution a été préparée à partir de l'acide sulfurique concentrée (98%) et l'eau distillée.
- **Solution d'acide sulfurique à 0.5M /PANI:** Ce type de solution a été préparée à partir d' H_2SO_4 à 1M additionner de PANI. La quantité de PANI vraie : 0.03 et 0.02M et 0.1g. La quantité de PANI est ajoutée à la solution d'acide sulfurique (à 100 ml de H_2SO_4 à 0.5M).

II.1.4 La synthèse chimique de PANI (Synthèse par oxydation rapide)

On prépare deux solutions:

- **Solution1:** On introduit dans un bécher 4,58ml de l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (1M) et 50ml d' HCl (1M) dont le pH =2,8.
- **Solution 2:** on dissous 5,8g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,5M) dans 51ml d'eau distillée, Après la préparation des solutions avec un rapport de concentration (oxydant /monomère) = 0,5 on mélange les deux solutions sous agitation magnétique dans un bain glacée a température 2°C pendant 2h. La solution obtenue est de vert noir dont le pH =1.6 à la fin de filtrée récupérer

la poudre. La poudre est lavée avec plusieurs reprises: l'eau distillée puis avec HCl (0,2M) et séchées sous vide pendant 48h.

II.2 Montage expérimentale

II.2.1 Chaîne électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un équipement électrochimique « Autolab302N » menu de logiciel « NOVA 2.1.4 ». L'équipement permet d'imposer et de mesurer les signaux des potentiels et des courants. Il est piloté par un ordinateur doté des logiciels d'acquisition et de traitement des données (NOVA 2.1.4). Ce logiciel permet d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques. La Figure II.7 présente la chaîne électrochimique utilisée.

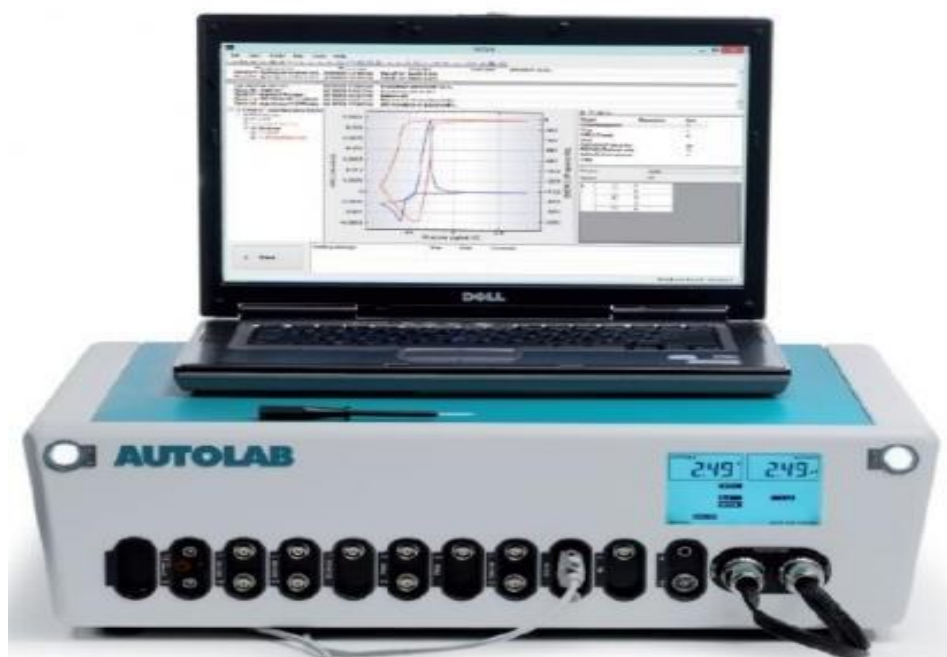


Figure II.2: Equipment AUTOLAB PGSTAT302N

II.2.2 Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance 100 ml (Figure II.3). La cellule est munie d'un couvercle à cinq cols

permettant d'introduire l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

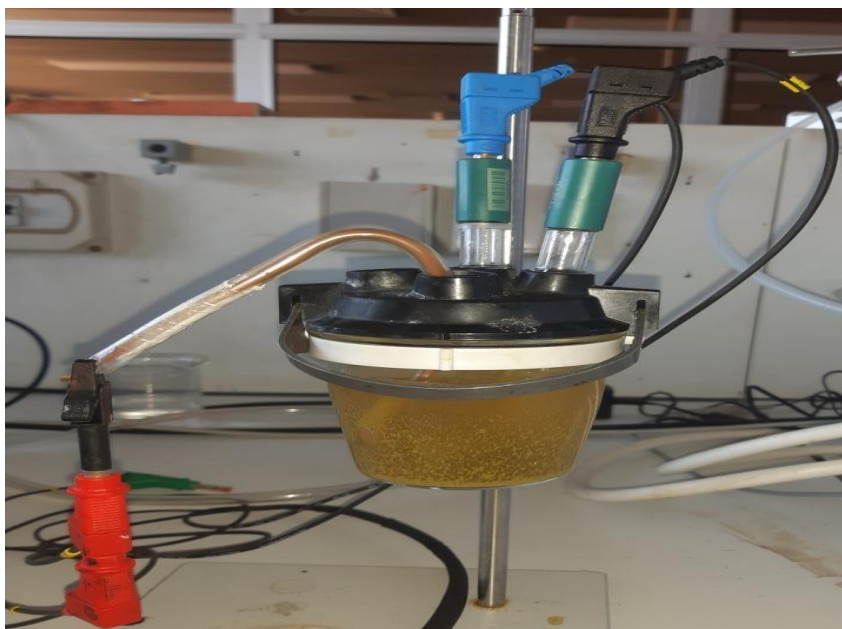


Figure II.3 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique :

C'est une cellule double-enveloppe en verre pyrex qui a un volume de 100 ml (Figure II.3). La double-enveloppe permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes.

- L'orifice central destiné au passage de l'électrode de travail.
- Deux orifices parallèles, qui sont destinés aux passages des électrodes auxiliaires en graphite ou d'autres types.
- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence.
- Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur des gaz N_2 ou CO_2 .

Le potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ensuite, nous mesurons le courant stationnaire qui établit, après un certain

temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode (électrode auxiliaire).

II.3 Techniques de caractérisation de la polyaniline

II.3.1 Caractérisation par FTIR

Le spectre FTIR de polymère (polyaniline) a été réalisé en mode transmission avec un spectromètre **Thermo-scientific Nicolet IS10** muni d'un cristal **ZnSe** et de logiciel **OMNIC 9**. Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} sur **32 scans**. Le polymère est déposé directement sur le cristal de FTIR sur tous les spectres, la correction de la ligne de base a été effectuée ainsi que celles associées aux bandes d'absorption d'**H₂O** et de **CO₂** (Figure II.4).



Figure II.4 : l'FTIR utilisé.

II.3.2 Caractérisation par la voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltamogramme.

II.4 Méthodes électrochimiques

II.4.1 Courbe de polarisation

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, une différence de potentiel entre électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et la contre-électrode (CE). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact avec un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) et la résistance de polarisation (R_p) du métal. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

II.4.2 Résistance de polarisation linéaire (R_p)

La mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de la corrosion, consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 20 mV) ΔE autour du potentiel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant [47]. La vitesse de balayage est de l'ordre de 0.16 mV/s.

L'application de la technique de la résistance de polarisation est limitée principalement aux études comparatives. Néanmoins, elle a certains avantages à savoir:

- ✚ Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe.
- ✚ Ne nécessite qu'un balayage faible de ± 10 ou ± 20 mV autour du potentiel à courant nul.
- ✚ Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon.

II.4.3 Méthode de Tafel

Les densités de courants et les potentiels de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique (pente β_c) et anodique (pente β_a) dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M, avec un balayage de potentiel -250 mV et + 250 mV/OCP par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 1 mV/s.

L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel NOVA 2.1.4, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Le logiciel calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations :

- ✚ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV), il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✚ Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaire sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de diffusion ou passivation.

II.4.4 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier l'effet du film d'inhibiteur et son comportement. L'amplitude de perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10mV). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont de 10^5 Hz à 1 mHz.

Dans notre cas, les études d'impédance électrochimiques sont réalisées en appliquant un balayage de fréquence avec une amplitude 10V autour du potentiel de circuit ouvert ou le potentiel appliqué pour un intervalle de fréquences compris entre 10^5 Hz et 10^{-3} Hz. L'électrode est ensuite introduite en solution puis la mesure d'impédance est lancée après la stabilisation du système en circuit ouvert.

III. Résultats et discussion

L'objectif de ce chapitre, est de contribuer à une meilleure connaissance des processus de corrosion de l'alliages d'aluminium 2024, en étudiant de façon systématique leur comportement électrochimique dans une solution acide de H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de la polyaniline synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide.

Les résultats obtenus sur l'alliage 2024 en présence de la polyaniline en milieu H_2SO_4 à 0,5 M ont été comparés à ceux de l'aluminium 2024 dans H_2SO_4 à 0.5M.

La première partie de ce chapitre montre principalement la caractérisation électrochimique de polyaniline synthétisée. L'influence de la vitesse de balayage et le nombre de cycle sur les voltammogrammes de PANI ont été étudiés. Les diagrammes d'impédance de PANI à E_{corr} ont été analysés par les circuits électriques équivalents. La deuxième partie du chapitre se focalise sur l'influence de la concentration de PANI en milieu H_2SO_4 à 0,5 M sur la vitesse de corrosion de l'aluminium 2024. L'évaluation de la corrosion montre que le PANI obtenu par la méthode chimique d'oxydation rapide présent un pouvoir protecteur de l'aluminium 2024 en milieu H_2SO_4 à 0.5M.

III.1 Caractérisation de la polyaniline synthétisée par la méthode chimique

III .1 .1 Caractérisation par FTIR/ATIR

La Figure III.1 représente le spectre de l'FTIR obtenu sur la poudre de la polyaniline déposé sur le cristal de L'FTIR/ATIR. Les bandes caractéristiques de PANI sont regroupés dans le tableau III.1.

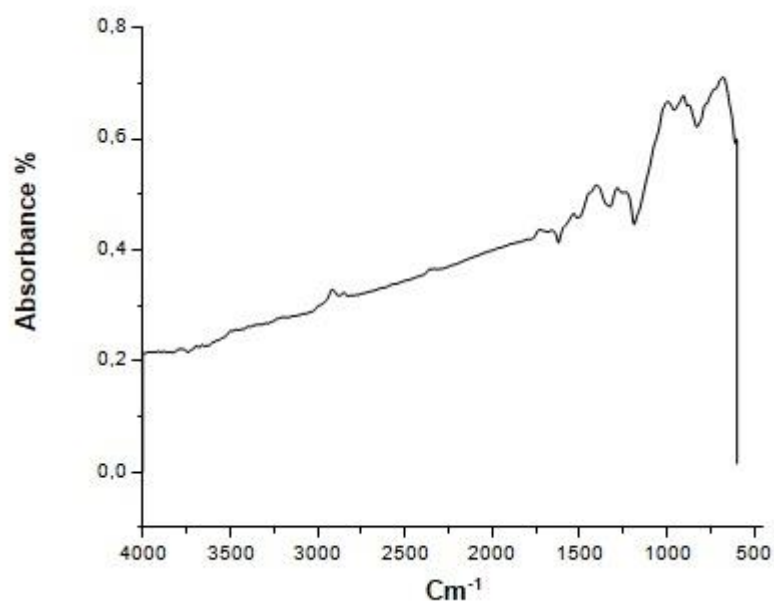


Figure III.1 : Spectre FTIR de la polyaniline synthétisé par la méthode d'oxydation rapide

L'analyse IR a relevé que la polyaniline contient diverses fonctions chimiques qui sont principalement cités dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les principales bandes de vibration obtenues en FTIR/ATIR permettant l'identification de la polyaniline.

Nombres d'onde (cm^{-1})	Fonctions chimiques	Natures
1402,88	C=C aromatique	Elongation
1283,99	C-N	Elongation
905,97	=C-H	Déformation
3300	N-H	Elongation
885	C-H	Déformation

III.1.2 Caractérisation électrochimique

III.1.2.1. Suivi du potentiel de corrosion de PANI au cours du temps d'immersion

L'évolution du potentiel libre de corrosion (E_{corr}) au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion. Le potentiel libre a été mesuré sur une durée de 1 h dans la solution de H_2SO_4 0,5 M. La courbe de suivi de E_{corr} au cours du temps d'immersion obtenue pour le PANI synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide est présentée sur la Figure III.2.

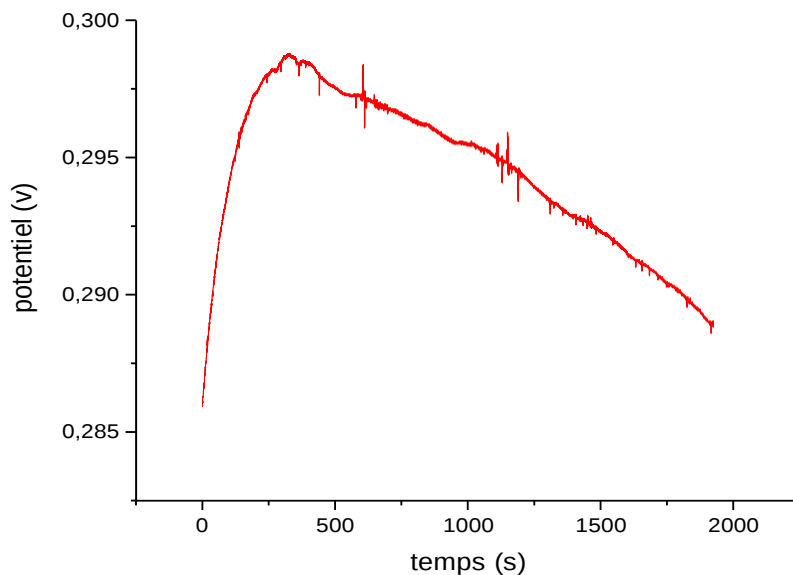


Figure III.2 : Suivi du potentiel de corrosion de la polyaniline au cours du temps d'immersion dans la solution de H_2SO_4 0,5 M

Pour cette polyaniline testée, la courbe montre un déplacement d' E_{corr} assez important vers des potentiels plus anodiques au cours de première une demi-heure d'immersion. Après cette période de temps, E_{corr} évolue progressivement vers des potentiels plus cathodiques pour atteindre la valeur de 0,285 V/AgAgCl après 1 h d'immersion. Cette variation d' E_{corr} au cours du temps peut s'expliquer par des modifications rapides et lentes respectivement du PANI lors de l'immersion.

III.1.2.2 Caractérisation par voltamétrie cyclique

La capacité de polyaniline obtenu a été testé par voltammétrie cyclique à plusieurs cycles (50 cycles) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée. Plusieurs vitesses de balayage ont été utilisées : 5, 20, 30, 50, 100 mV/s dans une solution d' H_2SO_4 à 0.5 M.

III.1.2.2.1 Voltamétrie à plusieurs cycles

La courbe intensité-potentiel (i-E) de la Figure III.3 représente l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à un balayage de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la capacité de polymère testé, sur la présence ou l'absence des pics d'oxydo-réduction et aussi sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée.

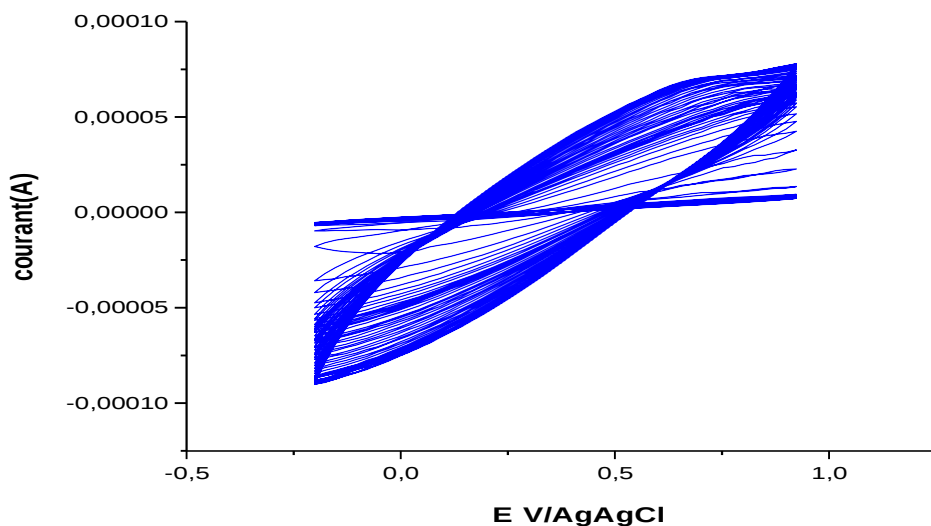


Figure III.3 : Voltamogrammes cycliques de PANI à 50 cycles dans H_2SO_4 à 0.5M.

Le voltamogramme cyclique de la Figure III.3 montre l'absence des pics d'oxydo-réductions et aussi le polymère testé présente une meilleure capacité pendant le temps de cyclage. D'après les résultats de la voltammétrie on peut supposer que le PANI synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide présente les meilleures performances d'un système capacitif.

III.1.2.2.2. L'influence de la vitesse de balayage

Afin de déterminer le comportement électrochimique de PANI, des voltamogrammes cycliques à différentes vitesses ont été réalisées sur ce dernier, dans l'acide sulfurique à 0.5M. Ce test préliminaire permet de mieux comprendre le fonctionnement

électrochimique de ce polymère et permet de suivre le comportement de l'électrode dans le milieu PANI/acide sulfurique (variation du potentiel et du courant des pics).

Le voltamogramme cyclique de la Figure III.4 montre une augmentation du courant des cycles avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Pour toutes les vitesses choisies on remarque l'absence totale des pics d'oxydo-réduction de ce polymère. Ces résultats confirment la capacité et la performance de cyclage de polymère testé.

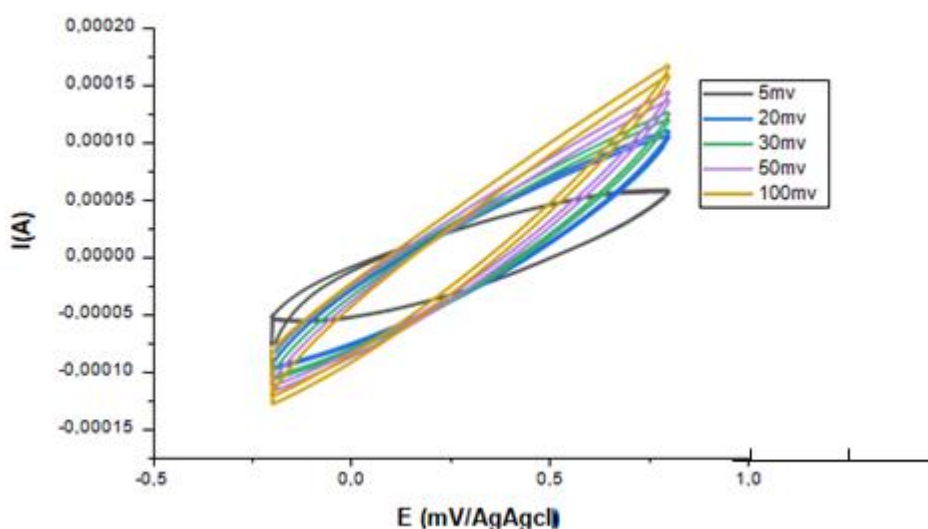


Figure III.4 : Voltamogrammes cycliques de l'électrode de PANI dans H₂SO₄ à 0.5 M, avec des différentes vitesses de balayage.

III.1.2.3 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

Dans les mêmes conditions décrites précédemment (cellules, solution), des tests ont été effectués en spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces tests sont réalisés après les tests de la voltammétrie cyclique et après le teste de l'OCP (1 cycle, 20 cycles, 50 cycles) en milieu H₂SO₄ à 0.5 M. Les études de SIE ont été réalisées dans un intervalle de fréquences comprises entre 10⁵ Hz et 10⁻³ Hz autour du potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de 10 mV. Comme pour les mesures en polarisation, Le

PANI a été testé par spectroscopie d'impédance afin de modéliser l'interface électrochimique PANI/H₂SO₄ à 0.5M.

A partir des tests de simulations par logiciel NOVA 2.1.4, nous avons optés pour les diagrammes d'impédance avant et après cyclage. Les Figures III.5 et III.6 montrent les diagrammes de Nyquist avant cyclage et après cyclage respectivement.

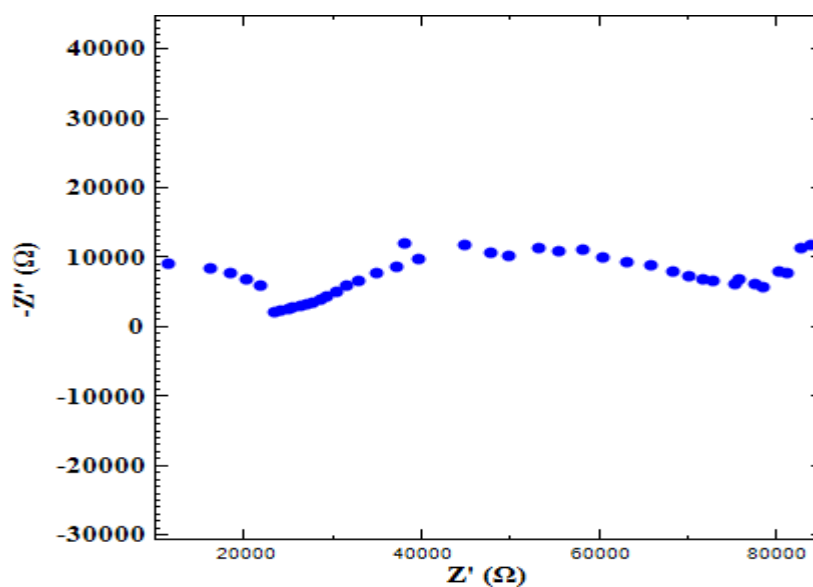


Figure III.5 : Diagramme d'impédance avant cyclage

Avant cyclage, le spectre d'impédance de PANI se caractérise par une première demi-boucle à haute fréquence et une deuxième boucle à bases fréquence. Deux constantes de temps bien définie. La première boucle capacitive est attribuée au transfert de charge liée à la réaction de polymère et la solution. La deuxième est liée aux phénomènes d'interface PANI/H₂SO₄ à 0.5M. La demi-boucle indique que le transfert de charge entre le polymère et la solution est très rapide.

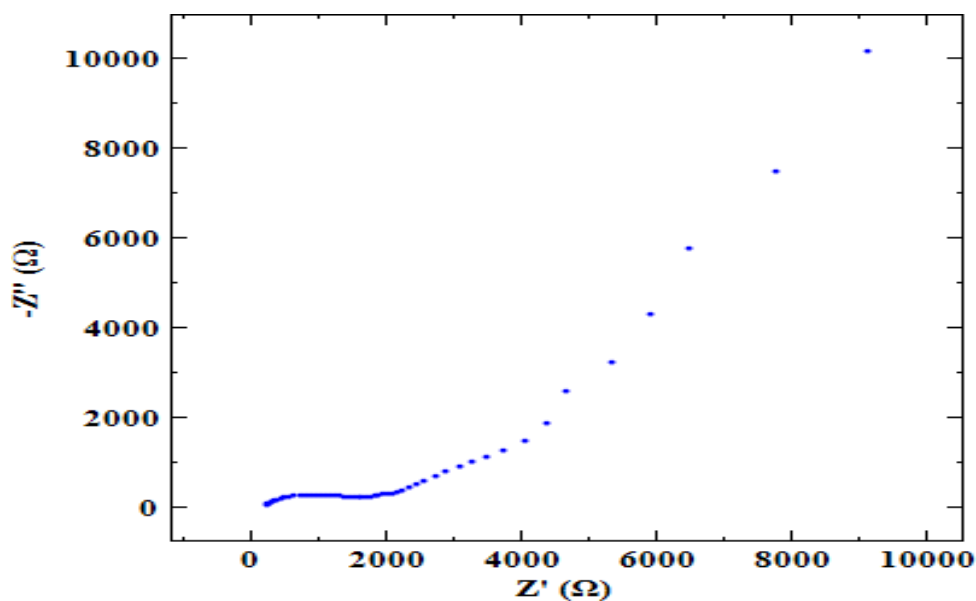


Figure III.6 : Diagramme d'impédance après cyclage

Après cyclage, le diagramme d'impédance montre un grand changement avec le nombre de cycle. La Figure III.6 montre que le diagramme de Nyquist est constitué de deux parties une boucle capacitive et un palier de diffusion. Ces résultats montrent que le polymère testé est un matériau capacitif et confirment les résultats obtenus par la méthode de la voltammétrie cyclique.

III.2 Etude du comportement électrochimique de l'Aluminium 2024 en absence et en présence de la polyaniline dans H_2SO_4 à 0.5 M

Dans cette partie, nous avons étudié le pouvoir protecteur de la polyaniline synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide. Les techniques électrochimiques standards de la corrosion ont été utilisés à savoir : potentiel à circuit ouvert, résistance de polarisation linéaire, méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Avant les mesures de polarisation nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert, dans une solution corrosive (0.5M de H_2SO_4), en absence et en présence de la polyaniline jusqu'à ce qu'il se stabilise. Le tableau III.2 regroupe les valeurs de potentiels obtenus après la stabilisation de l'électrode d'Al 2024 dans les différentes

solutions testées. Les courbes de potentiel à circuit ouvert sont représentées sur les figures III.13, III.14, III.15 et III.16 (Annexe).

Tableau III.2 : Potentiels de l'Al 2024 en absence et en présence de PANI dans H₂SO₄ à 0.5M

Potentiel	Blanc	0.02g PANI	0.03g PANI	0.1g PANI
E (V /Ag AgCl)	-0,668	-0,656	-0,696	-0 ,677

D'après les résultats de tableau III.2 on observe un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs cathodiques pour les concentrations 0,03 et 0,1g/100 ml. En présence de PANI à 0.02g le potentiel reste proche à celui de Blanc en milieu H₂SO₄ à 0.5M.

Le test d'OCP est une analyse préliminaire et nous permet pas d'accéder aux paramètres électrochimique, pour ce faire nous avons opté vers des mesures de polarisation dans les mêmes conditions opératoires afin de déterminer les paramètres électrochimiques et cinétiques du processus de corrosion en utilisant les méthodes de polarisations linaires (Rp) et Tafel.

III.2. 3 La résistance de polarisation linéaire (Rp)

Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'OCP pendant 36000s, dans un domaine de potentiel soit de ± 20 Mv/OCP. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 0.16mV.s⁻¹. La Figures III.7 représente les courbes de polarisations linéaires obtenues par la méthode de Rp en absence et en présence de PANI à différentes concentrations dans le milieu H₂SO₄ à 0.5 M

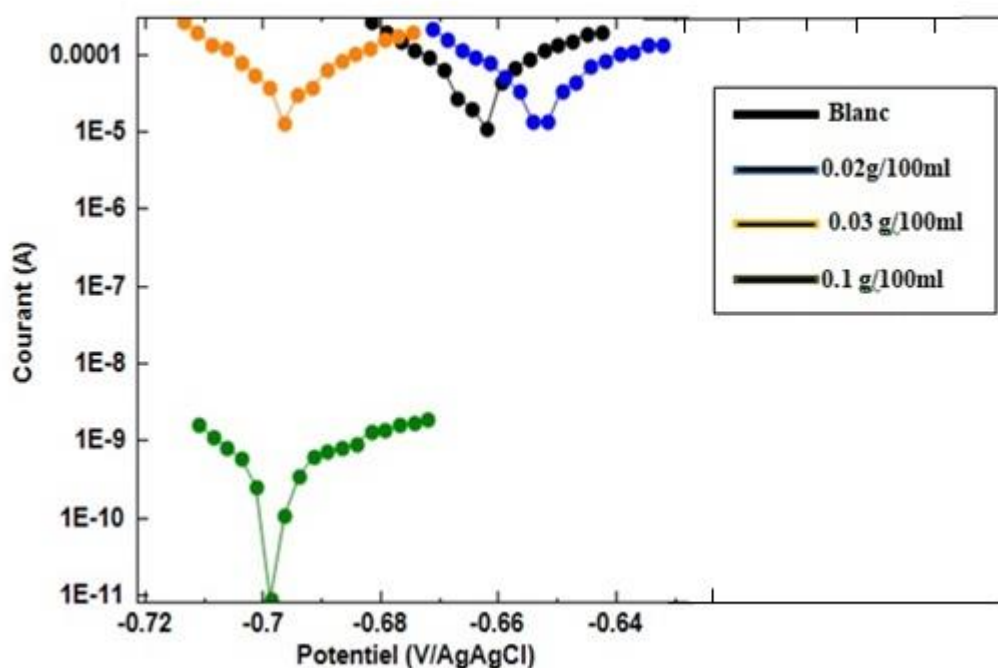


Figure III.7: Courbes de la résistance de polarisation linéaire (R_p), en absence et en présence de PANI à différentes concentrations dans H_2SO_4 à 0.5M.

A partir des courbes de polarisation linéaire (Figure III.7), l'extrapolation des branches anodique et cathodique des courbes de R_p au voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir les paramètres électrochimiques du processus de corrosion. Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp de l'aluminium 2024 dans H₂SO₄ en absence et en présence de PANI à différentes concentrations.

	$E_{\text{corr obs}}$ (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} mm /Ann	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	β_a (mV /dec)	β_c (mV /dec)	Efficacité %
Blanc	-0,663	210,69	3,445	93,53	157 ,37	214,35	—
0,02 g/100ml	-0,653	83,32	0,96	132,60	38,40	0 ,01	41.77
0,03 g/100ml	-0,532	68,94	$4,1 \cdot 10^{-5}$	165,73	16,41	0,045	77.19
0,1 g/100ml	-0,304	$59,77 \cdot 10^{-6}$	$7,65 \cdot 10^{-6}$	$1,002 \cdot 10^3$	3,2	$0,2 \cdot 10^{-3}$	— —

En première approximation, la densité du courant de corrosion i_{corr} est inversement proportionnelle à la résistance de polarisation du métal.

On remarque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodique (tableau III.3). Le PANI testé provoque un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif ce qui confirme que leurs natures sont anodiques.

L'ajout de PANI en solution acide sulfurique induit une diminution de la densité de courant et d'une augmentation de la résistance de polarisation qui traduit une augmentation de pouvoir protecteur.

Les pouvoirs protecteurs de PANI peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$\% \text{ Efficacité} = \frac{R_{p\text{inh}} - R_{p\text{Blanc}}}{R_{p\text{Blanc}}} \cdot 100$$

Où $R_{p\text{Blanc}}$ et $R_{p\text{inh}}$ correspondant respectivement à la résistance de polarisation de L'Al 2024 enregistre dans la solution en absence et en présence de PANI.

Le pouvoir protecteur augmente au fur et mesure que la concentration en inhibiteur augment dans la solution d'acide. Nous avons obtenu une efficacité très élevée pour une concentration de 0.1 g/100ml.

L'inhibiteur de corrosion (PANI) forme une couche protectrice de passivation ou une couche barrière sur la surface métallique. En peut conclure que le PANI testé protège le métal de l'Al efficacement.

III.2.4 Test de Tafel

Les courbes de polarisation des branches cathodiques et anodiques de l'Al en absence et en présence de PANI en milieu H_2SO_4 à 0.5M, à différentes concentrations, en milieu H_2SO_4 à 0.5M sont présentées sur la Figure III.8.

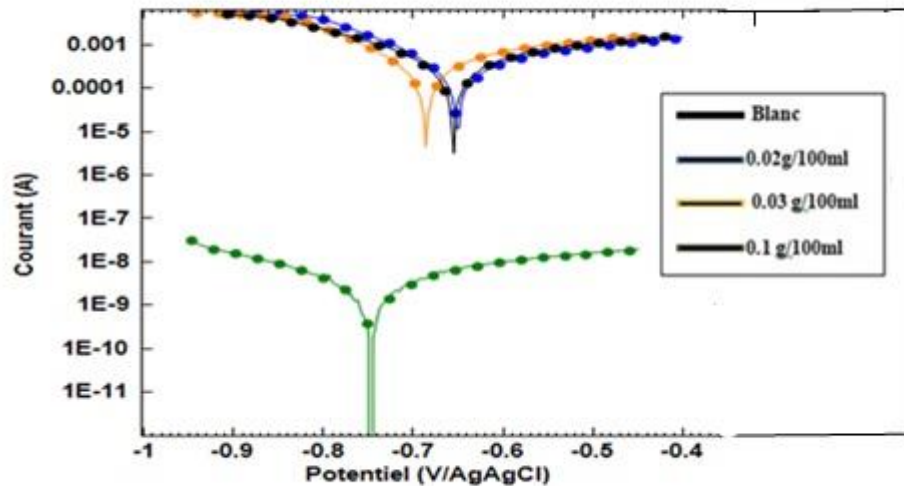


Figure III.8: Courbes de Tafel enregistré sur l'électrode de l'Al 2024 à différentes concentrations dans H_2SO_4 à 0.5 M

La Figure III.8 montre qu'aux différentes concentrations testés les courbes de Tafel obtenus ont la même allure, l'augmentation de la concentration de PANI déplace le potentiel de corrosion vers le domaine cathodique et diminuer les densités cathodiques et anodiques par rapport à la courbe obtenue en absence d'inhibiteur.

Les paramètres de corrosion enregistrés à partir des courbes de Tafel pour le PANI à différentes concentrations sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel pour l'aluminium 2024 à différentes concentrations de PANI dans H₂SO₄ 0.5 M.

	E_{corr} (V/AgAgCl)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} mm /Ann	R_p ($\Omega.cm^2$)	β_a (mV /dec)	β_c (mV /dec)	Efficacité %
Blanc	-0.656	924,46	10,721	100.51	282,969	877,19	—
0.02	-0.653	585,30	6,78	123,14	490,60	250,79	22.52
0.03	-0.638	340.20	5.101	173.001	206,86	120.20	72.12
0.1	-0.223	$101.8 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0.102 \cdot 10^4$	84.105	94.34	-

D'après les résultats de tableau (III.4) on remarque un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs négative ce qui confirme que PANI influe sur les sites cathodiques.

On remarque que la densité de courant diminuer et la vitesse de corrosion diminuent par contre la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation des concentrations. Une valeur de R_p de 173,001 Ω à été enregistré pour une concentration 0.3g de PANI. A cette concentration le PANI présente un pouvoir protecteur très élevé 72,12 %.

En remarque d'une manière générale que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de PANI en milieu H₂SO₄ à 0.5M. Ces résultats confirment le pouvoir et la capacité protectrice de polymère testé.

III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) ont été enregistrés dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'Al en milieu H₂SO₄ à 0.5 M. Les figures III.9, III.10, III.11 et III.12 présentent les diagrammes de Nyquist et leurs circuit équivalent de l'interface Al/H₂SO₄/PANI. Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après stabilisation des systèmes en circuit ouvert pour différentes concentrations de PANI en milieu H₂SO₄ à 0.5 M.

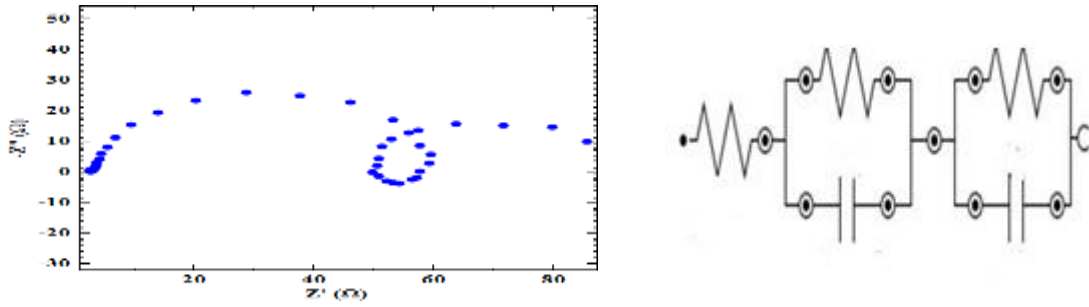


Figure III.9 : Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour le Blanc d'Al 2024 dans H_2SO_4 à 0,5 M et leur circuit équivalent

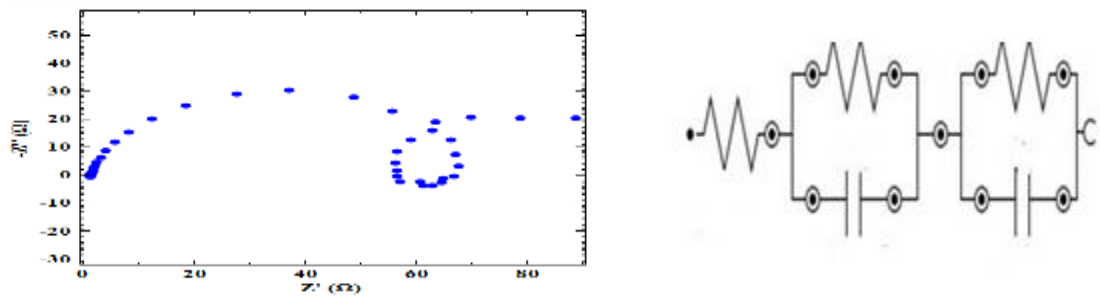


Figure III.10 : Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour 0,03g/100ml dans H_2SO_4 et leur circuit équivalent.

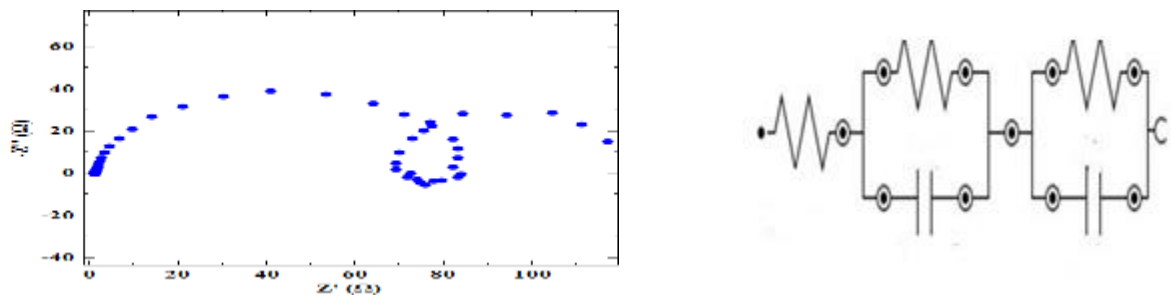


Figure III.11 : Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour 0,02g/100ml dans H_2SO_4 et leur circuit équivalent

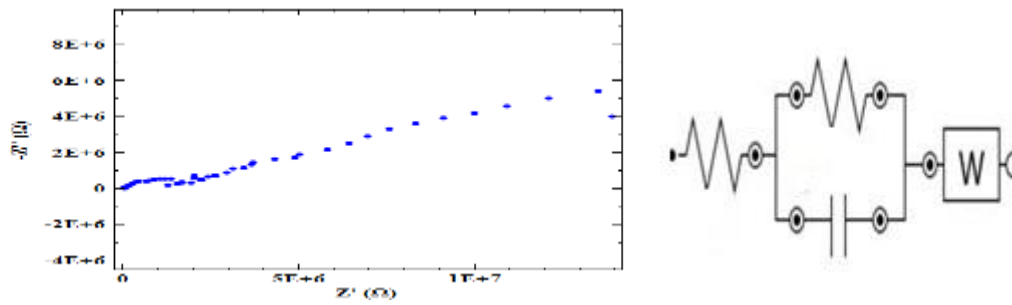


Figure III.12 : Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour 0,1 g/100ml et leur circuit équivalent

Les figures III.9, III.10, III.11 et III.12 représentent les diagrammes de Nyquist de l'Al dans 0.5M de H_2SO_4 en absence et en présence de PANI. Les diagrammes obtenus montrent la présence de deux boucles une à haute fréquence et l'autre à basse fréquence. Les diagrammes à haute fréquence correspondent au phénomène de transfert de charge au film de polymère formé sur la surface de l'électrode de l'Al et à basse fréquence correspondent au phénomène de l'interface métal solution. Les diagrammes d'impédance révèlent exactement les courbes de l'Al 2024 d'après les travaux de recherche réalisés avant [48].

Nous avons constaté que le diamètre des boucles augmente avec l'augmentation de concentration de PANI.

Pour la concentration de 0.1g de PANI, le diagramme d'impédance présente un phénomène différent par rapport aux autres systèmes. Le diagramme de SIE est composé d'une boucle capacitive à haute fréquence suivi d'un palier de diffusion. Ce diagramme montre que le PANI à 0.1g présente les meilleures performances électrochimiques ou pouvoir protecteur élevée

Les paramètres enregistrés à partir des spectres d'impédance électrochimiques sont résumés dans le tableau III.5

Tableau III.5 : résultats d'impédance de Nyquist obtenue déférentes concentrations dans H_2SO_4 .

	Eléments	Paramètre	Valeur	Estimation de l'erreur (%)
Blanc	$R_s (\Omega)$	R	3.34	4.54
	$R_p (\Omega)$	R	56.96	3.41
	$CPE (\mu F)$	C	179.48	7.86
	N		0.99	
	$CPE (\mu F)$	C	640.29	-
	$R_p (\Omega)$	R	49.06	-
	N		0.99	
	$R_s (\Omega)$	R	1.25	4.98
	$R_p (\Omega)$	R	70.99	-
0,03g/100m l	$CPE (\mu F)$	C	183.43	11.35
	N		0.99	
	$R_p (\Omega)$	R	52.72	3.12
	$CPE (\mu F)$	C	683.11	6.05
	N		0.99	
	$R_s (\Omega)$	R	1.36	Non
0,02g /100ml	$R_p (\Omega)$	R	85.58	Non
	$CPE (\mu F)$	C	125.15	Non
	N		0.99	
	$CPE (mF)$	C	552.68	Non
	N		1.03	
	$R_s (K\Omega)$	R	15.39	-
0,1g/100m l	$R_p (M\Omega)$	R	1.84	9.05
	$CPE (pF)$	C	121.98	11.81
	N		0.99	

On peut observer que les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) augmentent considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Cette augmentation est plus marquée en présence de PANI à 0.1g dans H_2SO_4 à 0.5M.

Les circuits équivalents proposés montrent clairement la présence de deux constants de temps. Pour le blanc et les concentrations de 0.03 et 0.02g, les diagrammes se composent de résistance de l'électrolyte placé en série avec la résistance de polarisation. Cette dernière est placée en parallèle avec une capacité pure. L'ensemble est placé en série avec la 2ème boucle composé de R_p et une deuxième capacité pure.

Pour la concentration de 0.1g de PANI, le circuit électrique est composé de résistance de l'électrolyte placé en série avec le bloc R_p -C. La boucle est placée en série avec W qui l'impédance de Warburg qui indique la présence de phénomène de corrosion.

L'étude électrochimique confirme clairement que, le polymère testé présente un pouvoir protecteur pour l'alliage de l'Al 2024. Cette efficacité de PANI augmente avec l'augmentation de la concentration de PANI dans la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.5 M.

Les diagrammes d'impédance reflètent correctement les diagrammes de l'aluminium 2024.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de cette mémoire concernait une étude électrochimique du comportement vis-à-vis de la corrosion d'alliages d'aluminium : l'alliage 2024 dans une solution de H_2SO_4 0,5 M à l'aide de mesures électrochimiques (courbes de polarisation, courbes de polarisation, voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance). Si l'on reprend le cheminement suivi au cours de ces travaux de mémoire, les principales conclusions sont les suivantes :

La caractérisation électrochimique de polyaniline synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide montre que le PANI testé est un système capacitif c'est-à-dire un système résistif.

Au potentiel de corrosion, l'alliage 2024 présente un comportement électrochimique qualitativement similaire à celui de l'aluminium pur en générale. La partie haute fréquence des diagrammes d'impédance caractérise principalement le film d'oxyde ou de polymère formé à la surface des matériaux.

Le comportement CPE observé sur la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance à E_{corr} a été analysé à l'aide d'un modèle électrique (circuit équivalents). Les résultats obtenus grâce à ce modèle électrique ont montré un accord très satisfaisant avec les données expérimentales. L'utilisation du modèle électrique a ainsi permis de donner non seulement un sens physique au comportement CPE des matériaux mais aussi d'obtenir des profils de résistivité dans les couches d'oxyde. Pour les trois matériaux, les profils de résistivité révèlent une zone de plus haute résistivité à l'interface métal/film d'oxyde (ou polymère) qui diminue progressivement quand on s'approche de l'interface film d'oxyde (ou polymère/ électrolyte).

En présence de PANI à différentes concentrations, l'alliage 2024 présente une faible densité du courant, une faible vitesse et une résistance élevée lors de la polarisation cathodique et anodique conduisent à un pouvoir protecteur élevé. Les diagrammes de Nyquist obtenus confirment les résultats obtenus par les méthodes stationnaires.

En perspective on propose :

De tester ce polymère synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide dans les revêtements anticorrosion ou dans les peintures de protection de l'aluminium.

De tester ce polymère dans les systèmes de supercondensateur puisque les caractérisations électrochimiques montrent que ce système présente une meilleure performance électrochimique et ce polymère se comporte comme un système capacitif.

Références bibliographiques

- [1] : <https://almet-metal.com/informations-techniques/donnees-aluminium>.
- [2]: E.L.DIN – ŞTIRBU, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse de doctorat, Univ. de PITESTI/Roumanie et l'institut national des sciences appliquées de Lyon/France, 2005
- [3] : S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse Sciences Chimiques. Bordeaux: Université Bordeaux, 2001, 203 p.
- [4]: Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium, thèse de doctorat de l'université de Toulouse p : 9-10, soutenue 5 juillet 2012 par Wolfgang José PRIETO YESPICA
- [5]: Briez, L. (2018). Relations microstructure-propriétés à haute température dans les alliages d'aluminium pour application aéronautique (Doctoral dissertation, Paris Sciences et Lettres). pages : 9, 10, 21, 32
- [6]: Mechanical Engineers' Handbook, Volume 1: Materials and Engineering Mechanics
- [7]: Develay, R., Données numériques sur l'aluminium non allié. Les Techniques de l'ingénieur. M443.
- [8]: Corrosion des alliages d'aluminium par Max REBOUL Ancien Chef de section Corrosion et Expert recherche Centre de Recherches PECHINEY à Voreppe Ancien Directeur de Recherche Associé au CNRS
- [9]: Short introduction and its control, corrosion in the metals and its prevention National corrosion service, NPL., 2003.
- [10]: TOUAFRI, L., Thèse de Doctorat, Emploi Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Algérie. 2010.
- [11]: BERANGER G. et F. DABOSI, «corrosion et protection de métaux» Ecole d'été du CNR, 1980
- [12] : SNOEYINK V., LAND JENKINS, D., water chemistry. New York: John Wiley and sons (19).
- [13]: BOUDIEB, N., Mémoire de Magistère. Université M'HAMED BOUGUERRA-BOUMERDAS. 2008.
- [14]: LIVRE de Thermodynamique Matériaux.
- [15]: PUJOL, V.N., LUSUEUR. Etude de mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium. Thèse de Doctorat. Paris 6. PP10-24. 2001
- [16]: B. NIMMO, G. HINDS. Benginners guide to corrosion. NPPL. February. 2003
- [17]: Hach, A. (La corrosion des métaux)

- [18]: IDRAC, Jonathan. Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre. 2005. Thèse de doctorat.
- [19]: LACROIX, Loïc. Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) et des alliages modèles. 2008. Thèse de doctorat. INPT.
- [20]: NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4, 1, (1965) 79.
- [21]: D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [22]: H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1971, 464p. ISBN 0-471-89563-6
- [23]: D. H. WILLIAMS, I. FLEMING, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", 3^{ème} édition, MacGraw – Hill Book Company, London, 1980, pp 36.
- [24]: A. LAFORGUE, "Synthèse et Caractérisation de Polymères Conducteurs Application au Stockage de l'Energie ", Thèse Doctorat, Paris: Université Val de Marne, 2001, pp 185.
- [25]: J. ROOVERS, "Organic Cyclic Polymer", In: J. ASEMLYEN, "Cycle Polymers", 2^{ème} édition, New York, Kluwer Academic Publishers, 1994, pp 347-384.
- [26]: A.G. MACDIARMID, Synthetic Metals: a novel role for organic polymers, Nobel lecture, December 8, 2000, [www.nobel.se / Chemistry / laureates/2000](http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000). Consulté en : 02/2008.
- [27]: S. S. HARDAKER, R. V. GREGORY, "Polyaniline" In: J. E. MARK, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, Inc. 1999, pp 271-275
- [28]: I.D. RAISTRICK, "Electrochemical Capacitors" In: J. MCHARDY, F. LUDWIG, "Electrochemistry of Semiconductors", Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1991, pp 340-342
- [29]: L. DUIC, "Polyaniline: Electrochemical Synthesis", In: J.C. SALAMONE, "Polymeric Materials Encyclopedia", [CDROM], Cleveland: CRC Press Inc, 1996.
- [30]: A. EFTEKHARI, M. HARATI, M. PAZOUKI, "Electrochemical Synthesis of Polyaniline Macro-tubes on Aluminium Substrate", Synthetic Metals, Vol. 156, 2006, pp 643–647.
- [31]: M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Chem. Electroana*, **43**, p.267 (1973).
- [32]: Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J. Chem. Phys*, **94**, p.7(716 (1990).
- [33]: J. KOYTA, J. DVORAK, L. KAVAN, "Principles of Electrochemistry", 2^{ème} édition, New York: John Wiley and Sons, 1993, pp 294-308
- [34]: CH. M.A. BRETT, A.M.O. BRETT, "Electrochemistry: Principles, Methods and Applications", Oxford: Oxford University Press, 1993, pp 174-189.

- [35]: Badr ASSOULI, thèse de doctorat, étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Univ. KENITRA MAROC (2002).
- [36]: FARSI, CHERIFA., MEMOIRE DE MAGISTER Engénierie des procédés, TENSIOACTIFS CATIONIQUES BASE DE PRODUITS PETROLIERS : SYNTHESE ET PROPRIETES INHIBITRICES VIS-A-VIS DE LA CORROSION ACIDE DES ACIERS.
- [37]: E.L.DIN – ŞTIRBU, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse de doctorat, Univ. de PITESTI/Roumanie et l'institut national des sciences appliquées de Lyon/France, 2005
- [38]: J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, cinétiques électrochimique, Hermann, Paris (1996)
- [39]: T. Hong, T. Ogushi, M. Nagumo, « the effect of chromium enrichment in the film formed by surface treatments on the corrosion resistance of type 430 stainless steel », Corrosion Science, Vol.38,6,(1996), pp. 881-888
- [40]: LANDOLT, D. – Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5, 1993;
- [41]: P. Lacombe, les applications du concept électrochimique aux remèdes contre la corrosion, introduction à l'étude de la corrosion métallique dans les industries pétrolières et chimiques, p.65(1952)
- [42]: M. Stern corrosion, 14,440t (1958)
- [43]: M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104(1957) 56.
- [44]: BRIGNON et J.-M., «Chrome et ses composés,» INERIS, p. 97,2011.
- [45]: F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, électrochimie : des concepts aux applications 3ème édition (DUNOD 2014)
- [46]: F. MANSFELD, V. WANG et H. SHIH, «Development of "Stainless Aluminum",» J. Electrochem. Soc, vol. 138, p. L74–L75, 1991.
- [47]: L.L. Shai, R.A. Jarman, G.T. Burstein «Corrosion: corrosion control vol.2 », Edition (1976), Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP.
- [48]: Okamoto G. Corros. Sci 13 693 (1973).

Annexe

❖ Les matériaux utilisés

Tableau II-6 : Les matériaux utilisés

Matériels	Images
Fil électrique	
L'étain	
Résine + Durcisseur	 Résine durcisseur
Un voltmètre	
Couverture pour la forme	
Fer à souder	
Une pince à couper les isolants	



Figure II.5: une pièce d'aluminium soudée à un fil électrique.

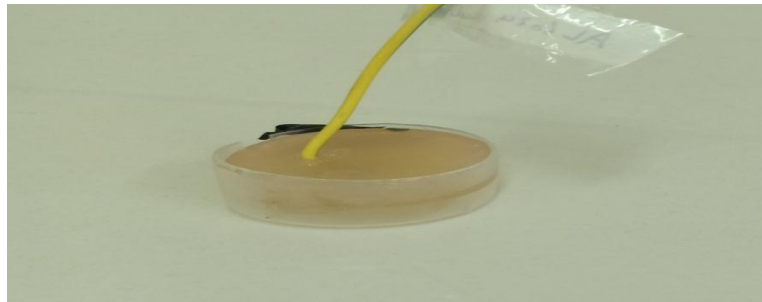


Figure II.6 : L'aluminium dans une résine thermodurcissable.

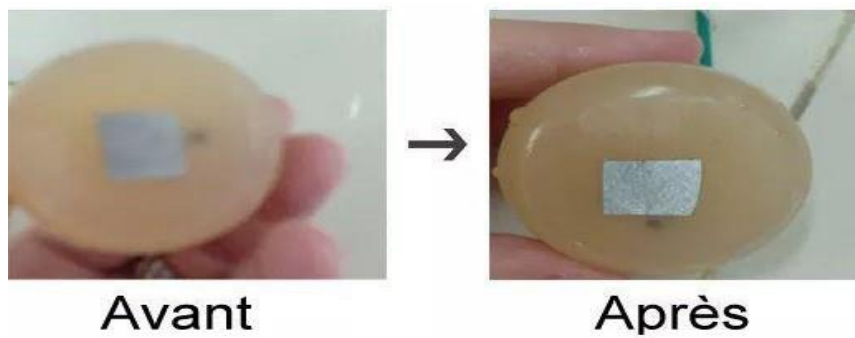


Figure II.7 : L'électrode de travail avant et après le polissage.



Figure. II.8 : Polisseuse mécanique (Minitech 233)

Les résultats sont obtenus à partir des logiciels Nova 2.4.1 et Origin.

❖ étude électrochimique de la polyaniline comme inhibiteur de corrosion dans H_2SO_4 à 0.5 M

- Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Les potentiels des différentes concentrations utilisées sont représentés dans les figures suivantes.

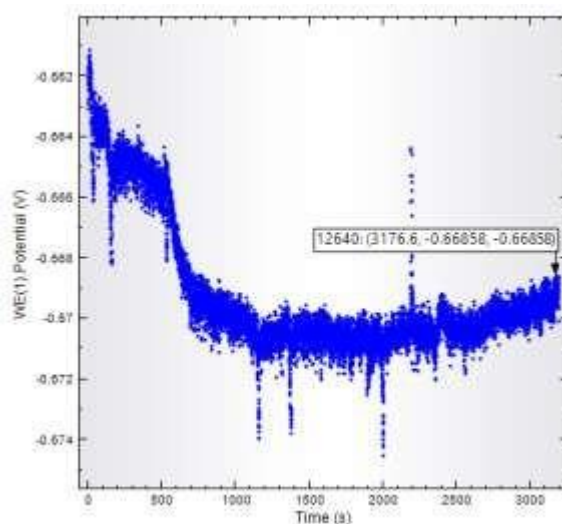


Figure III.13 : Potentiel à circuit ouvert de l'interface Al /PANI/ H_2SO_4 (Blanc)

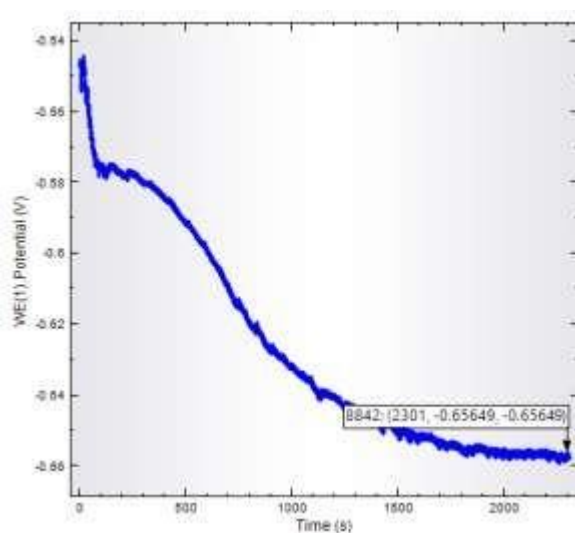


Figure III.14: potentiel à circuit ouvert de l'interface Al /PANI/ H_2SO_4 à 0,02g/100ml.

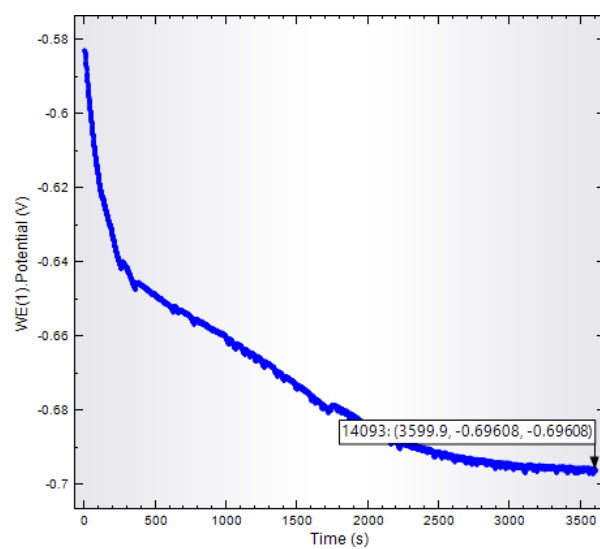


Figure III.15 : potentiel à circuit ouvert de l'interface Al /PANI/ H₂SO₄ à 0,03g/100ml.

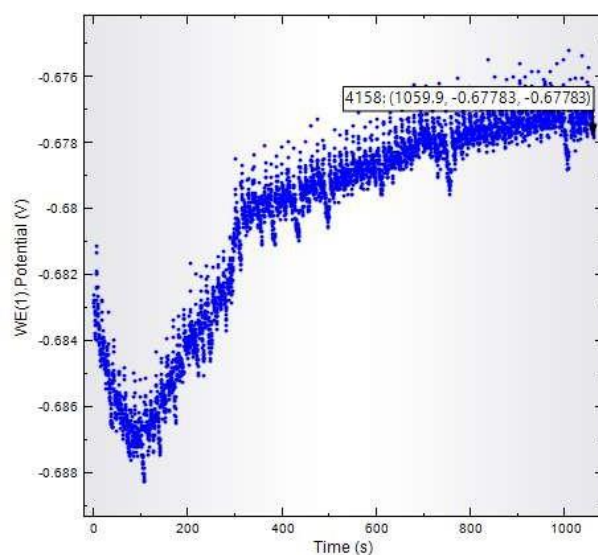


Figure III.16 : potentiel à circuit ouvert de l'interface Al /PANI/ H₂SO₄ à 0,1g/100ml.

- la résistance de polarisation linéaire (R_p)

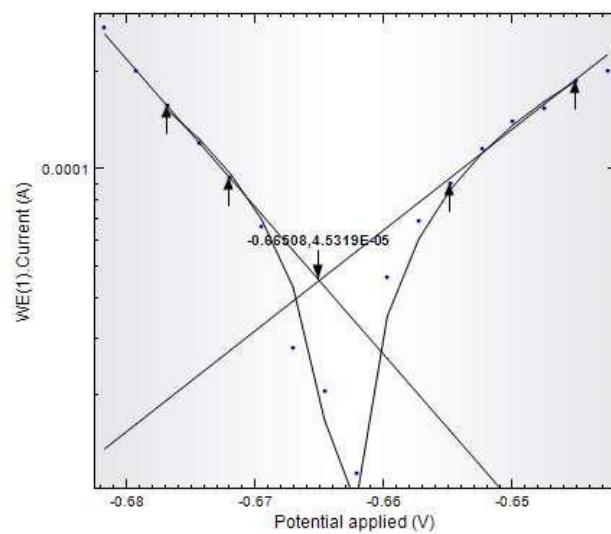


Figure III.17: la résistance de polarisation linéaire (R_p) de Blanc dans H_2SO_4 .

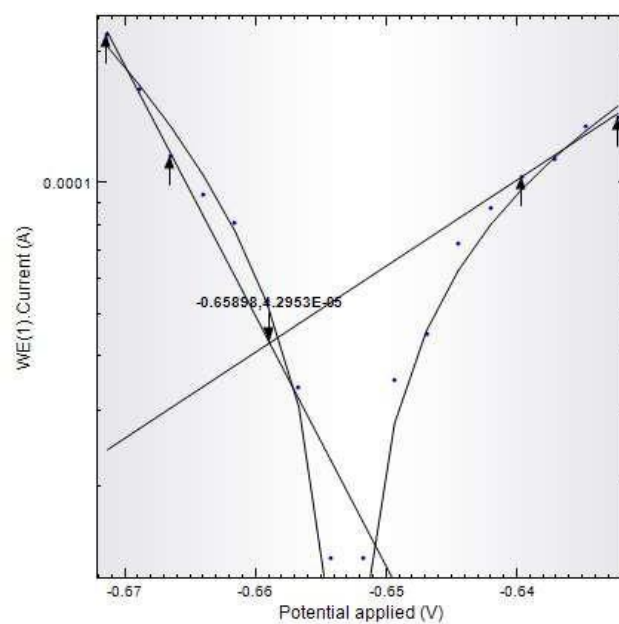


Figure III.18: la résistance de polarisation linéaire (R_p) à 0,02g/100ml dans H_2SO_4 .

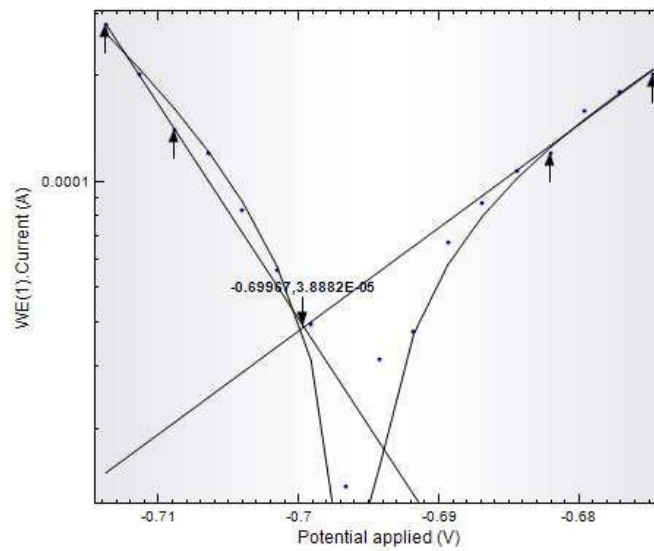


Figure III.19: la résistance de polarisation linéaire (R_p) à 0,03g/100ml dans H_2SO_4 .

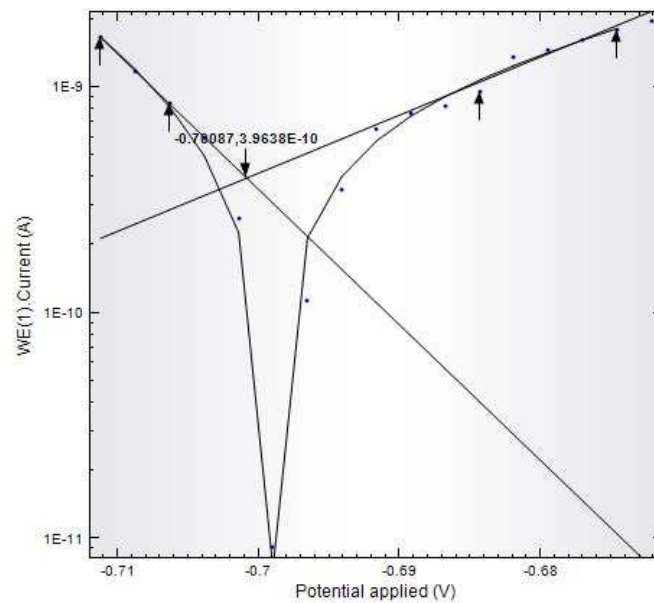


Figure III.20: la résistance de polarisation linéaire (R_p) à 0,1g/100ml dans H_2SO_4 .

- **Test des Tafel**

Les résultats obtenus par les courbes de polarisation de Tafel, sont présentés sur les figures suivantes.

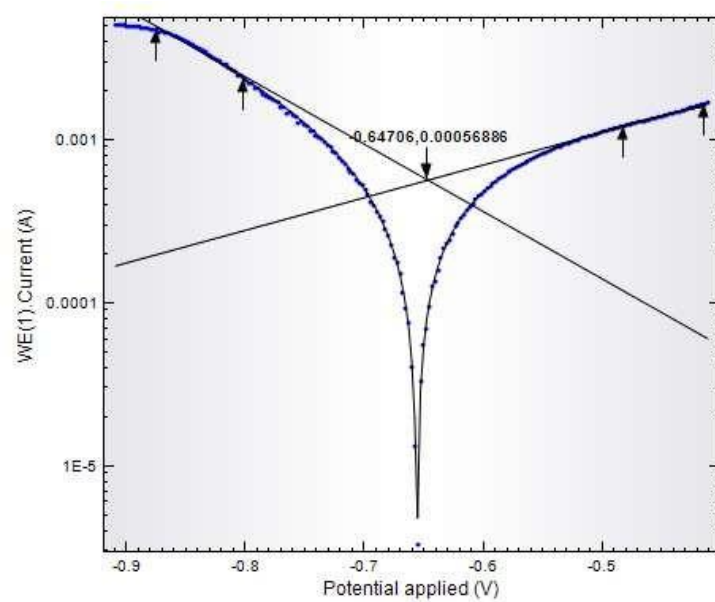


Figure III.21: Courbes de TAFEL enregistré pour le blanc dans H_2SO_4 0.5 M.

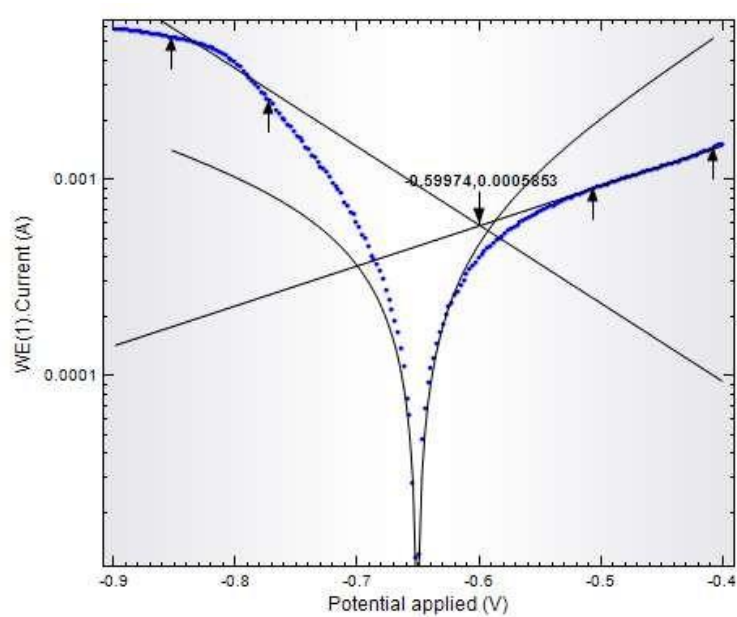


Figure III.22: Courbes de TAFEL enregistré sur l'électrode à 0,02g/100ml dans H_2SO_4 0.5 M.

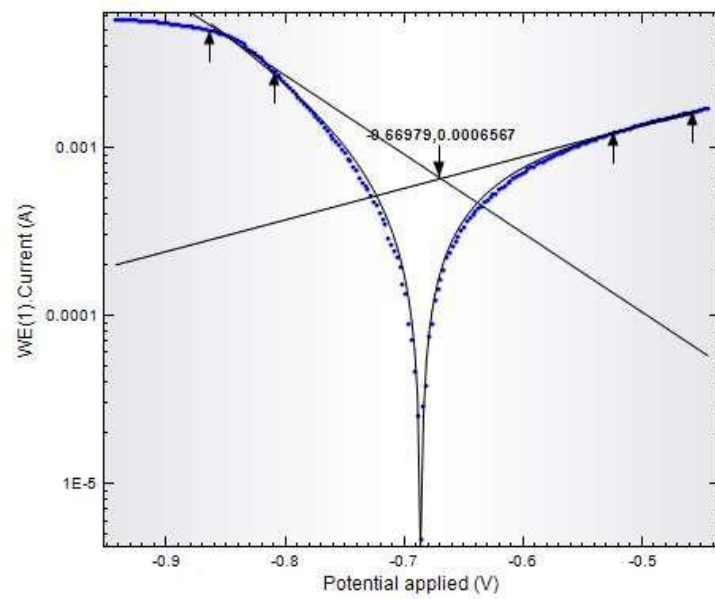


Figure III.23: Courbes de TAFEL enregistré sur l'électrode à 0,03g/100ml dans H_2SO_4 0.5 M.

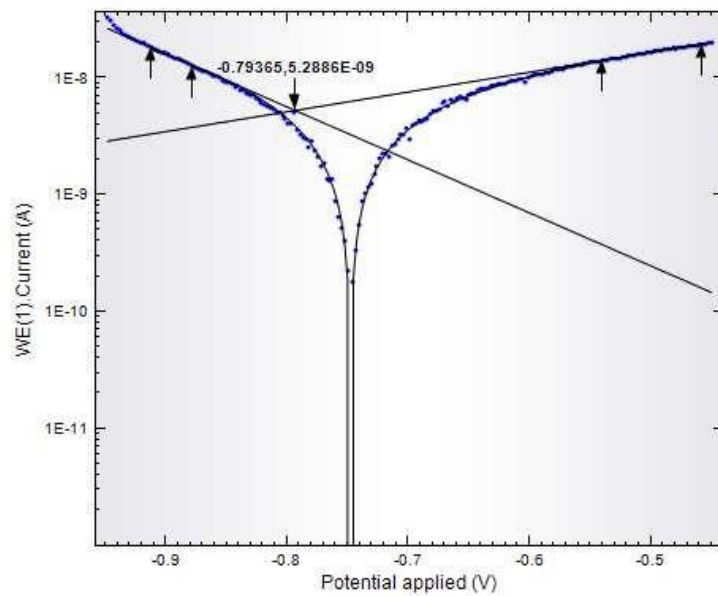


Figure III .24 : Courbes de TAFEL enregistré sur l'électrode à 0,1g /100ml dans H_2SO_4 0.5 M.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est consacré à une étude du comportement de la corrosion des alliages d'aluminium dans un milieu acide (H_2SO_4 à 0.5M) qui a été étudié par des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes d'intensité-potentiel) et des méthodes non-stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

La possibilité d'utiliser des inhibiteurs polymères de corrosion est devenue actuellement une alternative intéressante par rapport à d'autres méthodes de protection. Ce travail consiste à utiliser la polyaniline comme inhibiteur de la corrosion d'aluminium en milieu acide sulfurique à 0.5 M.

Mots clés : Corrosion, alliages d'Aluminium, polyaniline.

Abstract

The main objective of this work is a study the corrosion behavior of the aluminum alloys in an acid environment (H_2SO_4) which has been studied by stationary electrochemical methods (potential intensity curves) and non-stationary methods (electrochemical impedance spectroscopy).

The possibility of using polymers corrosion inhibitors has now become an interesting alternative to other methods of protection. This work includes using polyanilin as an inhibitor of aluminum corrosion in a H_2SO_4 .

Key words: Corrosion, Aluminium alloy, polyanilin.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل يتعلق بدراسة سلوك التآكل لسبائك الألمنيوم في بيئة حمضية (حمض الكبريت) تمت دراستها بالطرق الكهروكيميائية الثابتة (منحنيات الجهد والشدة) و الطرق الكيميائية غير الثابتة (التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية) أصبحت الآن امكانيات استخدام مثبطات التآكل البوليمرية بديلا مهما بالنسبة لطرق الحماية الأخرى يتضمن هذا العمل استخدام البوليانيلين كمثبط لتآكل الألمنيوم في بيئة حمضية.

الكلمات المفتاحية : تآكل , مثبطات , البوليانيلين , سبيكة الألمنيوم