



Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire physique et chimie des matériaux LPCM de l'université de mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, c'est pour cela que j'aimerais tout d'abord remercier **Professeur Benbrahim Nassima** ; la directrice pour le bon accueil et son sourire permanent.

Mes remerciements vont tout droit à qui je dois beaucoup, car c'est grâce à lui que j'ai découvert le monde de l'électrochimie .Un monde que j'ignorais complètement avant de rejoindre l'université de Mouloud Mammeri en master1 ; au **Professeur Kadri Abdelaziz** pour qui j'ai beaucoup de respect.

Je ne trouve pas assez de mots pour remercier **Mme Mohellebi Dalila** ; ma promotrice de m'avoir introduite dans le domaine de la recherche grâce ses précieux conseils, orientations et recommandations. Je la remercie également pour sa modestie et son engagement qui traduisent fidèlement ses compétences et son savoir-faire.

Je remercie Melle Cilya Oulmas co-promotrice pour les images EDX faites depuis la Belgique et l'aide apportée malgré l'éloignement et la charge de travail qu'elle subit par le fait qu'elle prépare sa thèse de doctorat.

J'aimerais aussi remercier le personnel du laboratoire LPCM et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réussite de ce travail:, **M. Boudinar Salem, M. Merzouk Tahar, Mlle Allam Lamia, M. Hechiche Nacer.**

Un grand Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce travail.

Merci à tous les professeurs et enseignants que j'ai eu la chance d'avoir pendant ma courte formation de poste graduation : **M. Hocine Smain, M. Chaouchi Ahcène, M. Sahmoune Amar, M. Saal Amar, M. Halem, M. Adkhis et Mme Baaziz Bahia.**

A présent, je me retourne vers ma famille et ma belle famille pour les remercier d'être omniprésentes pour moi. Comme je tiens à exprimer ma gratitude et mon amour inconditionnel envers **mes chers parents** qui m'ont toujours soutenue et épaulée. Un grand Merci à eux !

A mes supporters d'excellence, Mon tendre mari **Mohamed**, mes trois enfants chéris : **Yanis, Samy et Lyes** : Merci pour tout ! **I love You !**

**Malika**

### **Abréviations**

**AF** : Agitation forte

**Ah/Kg** : Ampère heures par kilogramme

**AM** : Agitation moyenne

**BF** : Basses fréquences

**CC<sub>A</sub>** : Capacité de courant de l'anode

**CC<sub>th</sub>** : Capacité de courant théorique

**CE** : Contre électrode

**CPE** : Constant phase element (élément à phase constante)

**ddp** : Différence de potentiel

**ECS** : Electrode au calomel saturé

**EDS** : Energy dispersive spectroscopy (spectroscopie à énergie dispersive)

**ESH** : Electrode standard à hydrogène

**ET** : Electrode de travail

**fem** : Force électromotrice

**FRA** : Frequency response analysis

**HF** : Hautes fréquences

**kHz** : Kilo-Hertz

**Kg** : Kilogramme

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**MO** : Microscope optique

**mHz** : mili-Hertz

**mV** : mili-Volt

**PC** : Protection cathodique

**pH** :  $-\log_{10}$  de la concentration du proton

**SA** : Sans agitation

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**TPM** : Théorie du potentiel mixte

**tpm** : Tours par minutes

**ZRA** : Zero resistance ammeter (ampèremètre à résistance nulle)

## Notations

$a_{ox}$  : l'activité de l'oxydant

$a_{red}$  : l'activité du réducteur

$b_a$  : Pente de Tafel anodique

$b_c$  : Pente de Tafel cathodique

$\alpha_a$  : Coefficient de transfert de charge anodique de l'anode

$\beta_c$  : Coefficient de transfert de charge cathodique de la cathode

$\eta$  : Surtension

$C_{dc}$  : Capacité de la double couche

$E_A$  : Potentiel de l'anode

$E_C$  : potentiel de la cathode

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion

$E_{eq}$  : Potentiel d'équilibre

$E_{fA}$  : Efficacité de l'anode

$E_{fp}$  : Efficacité de protection

$E_g$  : Potentiel galvanique

$E_{Ox/Red}$  : Potentiel d'équilibre du couple rédox oxydant / réducteur

$E_p$  : Potentiel de protection

$F$  : Constante de Faraday (96500 C/mol)

$f$  : Fréquence

$i_a$  : Densité de courant anodique

$i_c$  : Densité de courant cathodique

$i_{corr}$  : Densité de courant de corrosion en Ampère par mètre carré ( $A/m^2$ )

$i_g$  : Densité de courant galvanique

$i_{pass}$  : Densité de courant de passivation

$M$  : Métal ou masse molaire

$m_f$  : Masse finale des échantillons

$m_i$  : Masse initiale des échantillons

$Q$  : Facteur de proportionnalité du CPE

$Q_i$  : Quantité ou capacité de charge de l'élément  $i$ .

$R$  : Constante des gaz parfait (8.314 J/K.mol)

$R_p$  : Résistance de polarisation

$R_s$  : Résistance de la solution

$R_{tc}$  : Résistance de transfert de charge

**S** : Surface de l'échantillon

**T** : Température

**t** : Temps

**X<sub>i</sub>** : Fraction massique de l'élément **i**

**Z** : Impédance électrochimique

**|Z|** : Module de l'impédance électrochimique

**Z<sub>Im</sub> (ω)** : Partie imaginaire de l'impédance électrochimique

**Z<sub>Re</sub> (ω)** : Partie réelle de l'impédance électrochimique

**Z(ω)** : Impédance électrochimique en fonction de la pulsation

**ΔE** : Perturbation sinusoïdale du potentiel

**|ΔE|** : Amplitude du potentiel

**ΔI** : Perturbation sinusoïdale du courant

**|ΔI|** : Amplitude du courant

**ω** : Pulsation

**Ø** : Argument ou phase de **Z**

**Ω** : Ohm

## Sommaire

### Remerciements

### Liste des abréviations et des notations

### Introduction générale.....1

### CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.....

#### I.1. Corrosion électrochimique..... 2

I.1.1. Définition ..... 2

I.1.2. Potentiel d'électrode..... 2

I.1.3. Potentiel d'équilibre,  $E_{\text{éq}}$  ..... 2

I.1.4. Potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$  ..... 3

#### I.2. Corrosion de l'acier ..... 3

I.2.1. Diagramme E-pH du fer ..... 3

I.2.2. Méthodes de protection électrochimique de l'acier ..... 5

a) *Principe de la protection cathodique*.....5

b) *Protection par courant imposé*.....5

c) *Protection par anode sacrificielle*.....6

#### I.3. Anodes d'aluminium et ses alliages..... 6

I.3.1. Propriétés de l'aluminium ..... 6

I.3.2. Familles d'alliages d'aluminium..... 7

I.3.3. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages..... 7

a) *Position thermodynamique de l'aluminium* ..... 7

b) *Formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages* ..... 8

I.3.4. Influence des éléments d'addition sur l'aluminium.....11

I.3.5. Effet de l'ajout de Zn, Sn et Ti sur l'aluminium.....12

### CHAPITRE II : Matériaux méthodes et conditions expérimentales .....

#### II.1. Dispositifs expérimentaux.....13

II.1.1. Matériaux.....	13
II.1.2. Préparation des échantillons.....	13
II.1.3. Cellule de mesure.....	13
<b>II.2. Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>14</b>
II.2.1. Microscope optique.....	14
II.2.2. Microscope électronique à balayage MEB.....	14
<b>II.3. Méthodes et techniques expérimentales.....</b>	<b>15</b>
II.3.1. Techniques stationnaires.....	15
a) <i>Chronopotentiométrie</i> .....	15
b) <i>Chronoampérométrie</i> .....	15
c) <i>Voltampérométrie</i> .....	16
d) <i>Loi de Tafel</i> .....	16
e) <i>Méthode de la résistance de polarisation</i> .....	17
II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	18
a) <i>Principe de la SIE</i> .....	18
b) <i>Représentation graphique de l'impédance</i> .....	19
c) <i>Détermination des paramètres électriques</i> .....	20
d) <i>Circuit équivalent</i> .....	20
II.3.3. Mesures de protection cathodique.....	21
a) <i>Détermination de la perte de masse (gravimétrie)</i> .....	21
b) <i>Détermination du courant capacitif théorique de l'anode : <math>CC_{th}</math></i> .....	21
c) <i>Détermination du courant capacitif expérimental de l'anode : <math>CC_A</math></i> .....	22
d) <i>Détermination de l'efficacité de l'anode : <math>E_A</math></i> .....	22
e) <i>Détermination de l'efficacité de protection : <math>E_p</math></i> .....	22
 <b>CHAPITRE III : Résultats et discussions.....</b>	 <b>.....</b>
<b>III.1. Etude du comportement électrochimique.....</b>	<b>23</b>
III.1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP) .....	23
a) <i>Effet de la composition des échantillons</i> .....	23
b) <i>Effet de l'agitation</i> .....	24
III.1.2. Etude de la caractéristique de l'évolution courant-tension.....	25
a) <i>Effet de la composition des échantillons</i> .....	25
b) <i>Effet du temps d'immersion</i> .....	26
c) <i>Effet de l'agitation</i> .....	28

---

III.1.3. Etude par impédance électrochimique.....	30
a) <i>Influence des ajouts</i> .....	30
b) <i>Influence du temps d'immersion</i> .....	31
c) <i>Influence de l'agitation</i> .....	31
d) <i>Détermination des paramètres électriques</i> .....	33
<b>III.2. Application à la protection cathodique.....</b>	<b>36</b>
III.2.1. Evolution du potentiel galvanique.....	36
III.2.2. Evolution du courant galvanique.....	37
III.2.3. Etude gravimétrique.....	38
III.2.4. Calcul de l'efficacité de l'anode.....	38
III.2.5. Détermination de l'efficacité de protection.....	39
<b>III.3 Etude microstructurale.....</b>	<b>39</b>
III.3.1. Echantillons polis.....	39
III.3.2. Echantillons corrodés.....	40
III.3.3. Microstructure des échantillons après couplage.....	41
III.3.4. Analyses EDX.....	44
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>49</b>
<b>Annexes</b>	
<b>Références Bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

L'acier au carbone est un matériau très abondant sur terre, qui possède des qualités mécaniques indéniables, en plus de son faible coût comparé à d'autres matériaux. C'est pour cela que les industriels l'ont introduit à très grande échelle dans tous les domaines. Cependant, il est assujéti au phénomène de corrosion qui cause la dégradation de ses propriétés et rend, paradoxalement, son utilisation coûteuse, encombrante ; voire dangereuse.

Des études ont été menées afin de trouver des solutions pour garder les atouts de l'acier et l'empêcher de se corroder. Pour cela, des méthodes électrochimiques de protection ont été adoptées, entre autres la protection cathodique de l'acier par anodes sacrificielles. C'est une méthode qui consiste à établir une pile galvanique entre un métal et l'acier à condition que le potentiel de corrosion du métal ajouté soit inférieur à celui de l'acier. Ainsi, le métal joue le rôle de l'anode qui va se corroder et l'acier reste intact car il constitue la cathode par abaissement de son potentiel électrochimique au niveau dit d'immunité. Les anodes sacrificielles largement utilisées sont à base d'aluminium, de zinc et de magnésium. Celles à base d'aluminium les plus utilisées surtout en eau de mer.

L'objectif de notre travail est de déterminer l'efficacité de protection des anodes d'aluminium  $Al5Zn0.22Sn$  et  $Al5Zn0.22Sn0.05Ti$ , comparée à l'aluminium pur afin d'améliorer la protection cathodique de l'acier. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux individuels puis en couplage galvanique a été effectuée dans un milieu corrosif (3% en NaCl).

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre a pour objectif de faire une étude bibliographique sur tout ce qui a trait à ce thème : corrosion de l'acier et de l'aluminium, les alliages d'aluminium et l'influence des différents ajouts et la protection cathodique de l'acier.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des modes opératoires, des méthodes et des techniques utilisées afin de mener à bien les manipulations et le traitement des données.
- Le troisième et dernier chapitre est dédié à la présentation des différents résultats obtenus par les diverses techniques utilisées et leurs interprétations respectives.

Une conclusion générale résumant les différents résultats de ce notre travail est insérée dans ce manuscrit pour le clore.

**Chapitre I**  
**Synthèse**  
**bibliographique**

Ce chapitre est consacré à la corrosion de l'acier et à sa protection cathodique par anodes sacrificielles, en particulier l'aluminium et ces alliages.

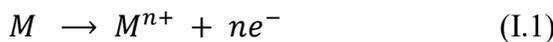
## I.1. Corrosion électrochimique

### I.1.1. Définition

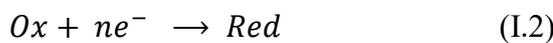
La corrosion est un phénomène qui se produit sur un métal au contact d'un électrolyte avec formation d'une pile (anode-cathode) et un passage de courant.

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons :

**Anode** (pole -) : c'est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation ou de dissolution du métal avec perte d'électrons.



**Cathode** (pole +) : c'est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxydant du milieu avec gain d'électrons.



Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant total, dû au déplacement des électrons de l'anode vers la cathode et au déplacement des ions de la solution (cations vers l'anode et anions vers la cathode), soit nul. Le courant partiel est nommé courant de corrosion,  $i_{corr}$ .

$$i_T = i_a + i_c = 0 \Rightarrow i_a = -i_c = i_{corr} \quad (I.3)$$

**I.1.2. Le potentiel d'électrode** : le passage des ions  $M^{n+}$  en solution laisse des charges négatives (les électrons) dans le métal. Avec le temps la répulsion des cations en solution et l'attraction des électrons du métal, limitent la réaction. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

### I.1.3. Le potentiel d'équilibre : $E_{\acute{e}q}$

C'est le potentiel réversible ( $E_{rev}$ ) ou potentiel à courant nul,  $E_{I=0}$ , que prend le métal au contact d'une solution de ses ions. Il caractérise le métal et est calculé par la loi de Nernst :

$$E_{\acute{e}q} = E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(a_{Ox})}{(a_{Red})} \quad (I.4)$$

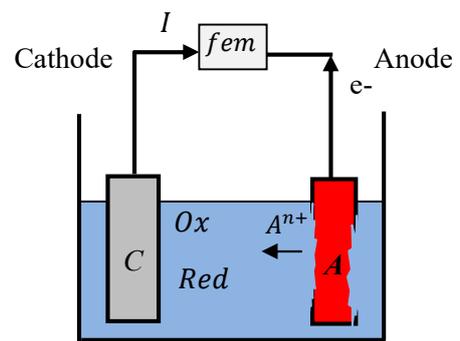


Fig. I.1 : Schéma de la pile électrochimique

Dans les conditions standards de température (25°C), de pression (1 atm) et de concentration (1 unité), ce potentiel est appelé potentiel standard et noté,  $E_{Ox/Red}^0$ . Les valeurs des  $E^0$  de différents métaux sont classées dans la série galvanique donnée en Annexe (I) et permet de prévoir la réaction entre deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  : si  $E_2 < E_1 \Rightarrow M_2$  va s'oxyder pendant que le milieu se réduira sur  $M_2$ .

#### I.1.4. Le potentiel de corrosion : $E_{corr}$

Il est aussi appelé potentiel d'abandon, potentiel libre, potentiel mixte ou potentiel irréversible. C'est le potentiel d'un métal au contact d'une **solution conductrice**. Il n'est pas caractéristique du métal, il dépend des conditions de mesure, non calculable et se mesure par rapport à une électrode de référence. La série galvanique dans l'eau de mer est donnée en Annexe II.

## I.2. Corrosion de l'acier

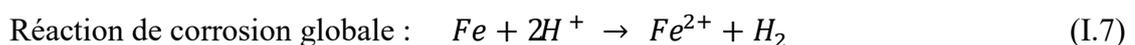
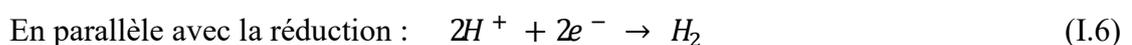
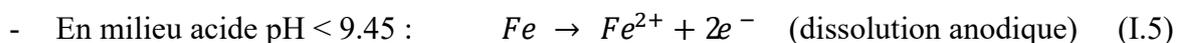
Les aciers au carbone sont des aciers pouvant contenir jusqu'à 1.7% de carbone et des impuretés. Ils sont utilisés à une très grande échelle vu leurs excellentes qualités mécanique et économique, mais ils se corrodent à grande vitesse ; 20% de la production mondiale d'acier est estimée perdue sous forme de rouille chaque année.

### I.2.1. Diagramme E-pH du fer

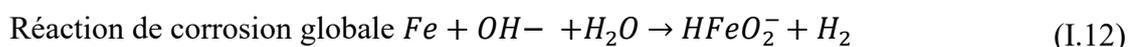
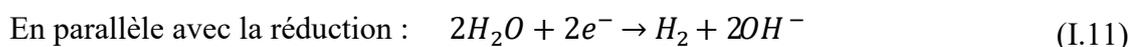
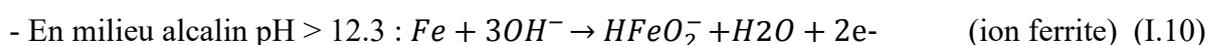
La figure I.2 présente le diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix du fer dans l'eau à 25°C [1] où trois domaines sont observés :

**a) Domaine de corrosion** : c'est la région où le fer est oxydé pour donner lieu à des ions à partir de  $[Fe]_{dissout} = 10^{-6} M$ .

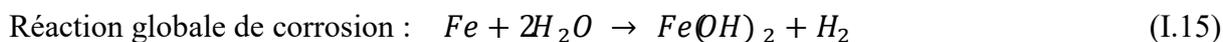
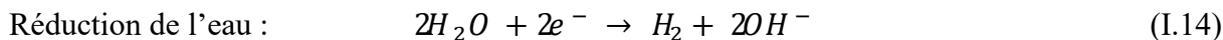
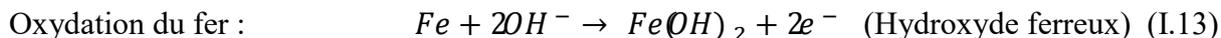
Les réactions de dissolution du fer :



Les ions  $Fe^{2+}$  sont instables en milieu très acide de  $pH < 3$  et s'oxydent selon :



**b) Domaine de passivation** : Dans l'eau proche de la neutralité et basique  $9.45 < \text{pH} < 12.3$ , le fer est recouvert d'une couche de passivation (produits de corrosion du fer et produits de la réaction de l'oxygène dissout).



Dans une étape secondaire  $\text{Fe(OH)}_2$  réagit avec l'eau et l'oxygène selon la réaction :



$\text{Fe(OH)}_3$  se transforme spontanément en oxyde de fer hydraté selon les réactions :



Ces produits de corrosion c'est la rouille du fer qui forme une couche poreuse, plus ou moins adhérente, par conséquent, elle est plus ou moins protectrice.

**c) Domaine d'immunité** : C'est la stabilité de la forme métallique, quand  $[\text{Fe}]$  dissout  $< 10^{-6}\text{M}$ . La corrosion étant impossible thermodynamiquement ; le fer ne subit aucune dégradation à partir d'un potentiel:

$$E < E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44 + 0.03 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{I.19})$$

Dans le cas où  $[\text{Fe}]$  dissout =  $10^{-6}\text{M}$  il est appelé potentiel de protection :

$$E_{\text{prot}} = -0.44 + 0.03 \log 10^{-6} = -0.62 \text{ V/ESH} \quad (\text{I.20})$$

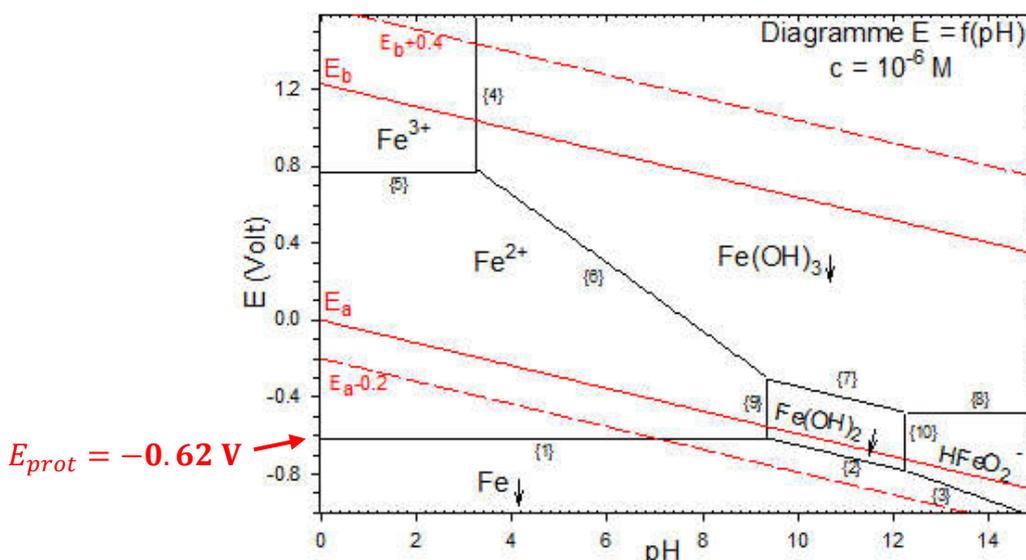


Fig. I.2 : Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25°C [1]

Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer le domaine de stabilité des espèces (corrosion, immunité, passivation), mais il ne renseigne pas sur la vitesse de corrosion. En plus les conditions dans lesquelles sont faites les mesures sont « idéales »: métal pur dans

l'eau chimiquement pure à 25°C ; on n'a pris en considération ni les alliages de ce métal, ni les acides et bases qui modifient le pH, ni même la présence des ions chlorures (**cas de notre étude**) qui accélèrent la corrosion par formation de piqûres suivie de rupture de passivation. Cela tient à la méthode qui est basée sur des données thermodynamiques et non des données cinétiques [2]. En fonction de l'électrolyte, on peut avoir une inversion dans la série des potentiels. Exemple : Série galvanique dans l'eau de mer (Annexe II)

### I.2.2. Méthodes de protection électrochimique de l'acier

La protection d'une surface métallique corrodée, nécessite de ramener le potentiel du métal de la zone de corrosion vers la zone de passivation (par ajout de base ou d'inhibiteurs ou par anodisation) ou vers la zone d'immunité (protection cathodique), tel schématisé sur le diagramme E-pH (Fig. I.3).

On s'intéressera dans ce travail à la protection cathodique de l'acier dans l'eau de mer.

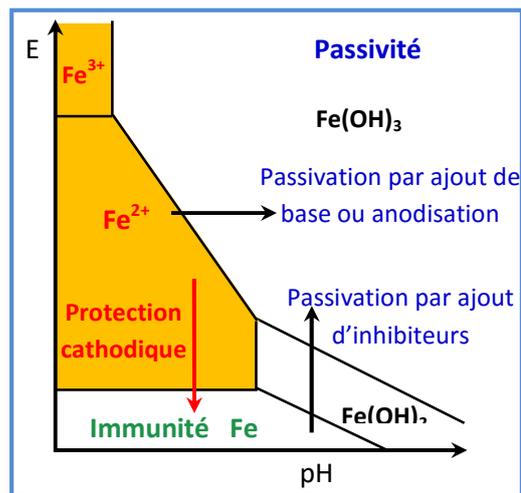


Fig. I.3 : Schéma résumant les méthodes de protection électrochimiques.

#### d) Principe de la protection cathodique

Pour modifier le potentiel du métal à protéger cathodiquement, on utilise une anode installée dans le même électrolyte, qui peut être :

- soit un métal ayant un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle en Mg, Zn ou Al),
- soit un métal noble couplé à un générateur de tension continue imposant une différence de potentiel entre les deux matériaux (méthode à courant imposé).

#### e) Protection par courant imposé

Cette protection est assurée par un générateur de courant continu où le pôle négatif (la cathode) est relié à l'élément à protéger et le pôle positif à plusieurs anodes inertes (graphite ou Ti) montées en parallèles de sorte à amener l'acier dans la zone d'immunité. Le système est appelé « énergisé » ou « à soutirage de courant » [3]. Elle est utilisée dans les canalisations, châteaux d'eau, structures marines....

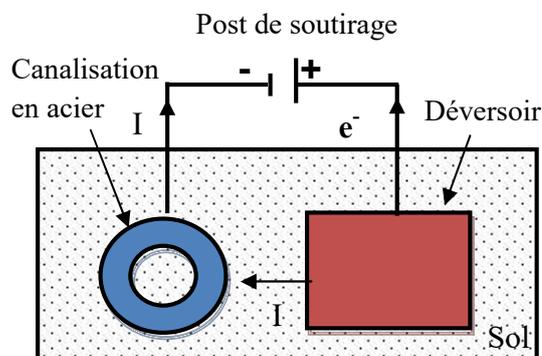


Fig. I.4 : Schéma de la protection cathodique par courant imposé.

### f) Protection par anode sacrificielle

C'est une méthode peu coûteuse qui ne nécessite pas d'apport d'énergie. Son principe repose sur la création d'une pile constituée d'une anode de métal moins noble  $M_1$  de potentiel de corrosion  $E_1$  (ici l'aluminium) se consommant au bénéfice d'une cathode de métal plus noble  $M_2$  de potentiel de corrosion  $E_2$  (ici l'acier), de sorte que  $E_1 < E_2$  ; l'électrolyte étant une solution aqueuse conductrice.

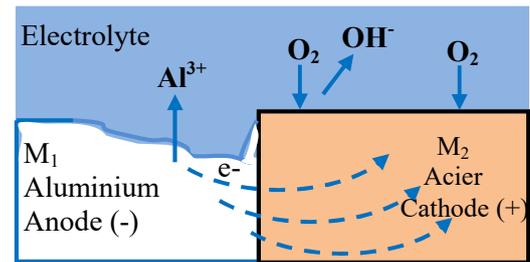


Fig. I.5 : Représentation schématique d'un couplage galvanique.

Le courant généré par l'anode sacrificielle, appelé courant galvanique du couple,  $i_g$ , est la source de polarisation négative de  $M_2$  jusqu'à atteindre le potentiel de couplage galvanique  $E_g$ , situé dans le domaine d'immunité du métal  $M_2$  [4].

Les critères de choix de ces anodes sacrificielles sont les suivants :

- **Potentiel** : Le potentiel de l'anode doit être inférieur d'au moins 100 mV de celui de la cathode à protéger :  $E_1 \leq E_2 - 100 \text{ mV}$   
L'aluminium de par son potentiel de dissolution très électronégatif (-0.75 V/ECS) selon la série galvanique (Annexe II), fera office d'anode qui se dissout.
- **Durée de vie** : Plus l'anode vit longtemps, mieux c'est. Et ce, pour des raisons pratiques et surtout économiques. Il faudrait qu'elle soit d'une grande efficacité avec un faible courant débité.
- **Coût du matériau utilisé** : faible prix et installation facile.

## I.3. Anodes d'aluminium et ses alliages

### I.3.1. Propriétés de l'aluminium

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al, de numéro atomique 13, de poids molaire 27 g/mol et il est très abondant sur terre après l'oxygène et le silicium et s'obtient de la bauxite ; une roche naturelle (minéral) riche en aluminium et composé de (55%  $Al_2O_3$ , 15%  $Fe_2O_3$  et 25% perte au feu) [5]

L'aluminium est classé à la deuxième place dans l'utilisation des matériaux, pourtant sa production ne représente que 2% de la production de l'acier, grâce à ses propriétés telles que :

- poids le plus léger après le magnésium,

- masse volumique est de  $2700 \text{ kg/m}^3$ ,
- point de fusion relativement bas ( $650^\circ\text{C}$ ),
- très stable à l'état fondu à toute température, ce qui rend aisée sa fusion.
- bonne conductivité thermique et électrique (résistivité  $2.6545 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} < 10^{-5}$ )
- très ductile et très malléable, cela est dû aux électrons de valence délocalisés, ce qui rend facile son usinage (fraisage, perçage, cisaillement ...).
- très bonne tenue à la corrosion grâce au film d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui se forme spontanément au contact avec un milieu oxydant (l'air) ; c'est un métal passivable.
- le plus oxydable après Mg, avec un potentiel d'équilibre standard très électronégatif (série galvanique Tableau I.1: Annexe I).

Cependant, ses autres propriétés mécaniques restent médiocres telles que la dureté, la charge à la rupture...

### I.3.2. Familles d'alliages d'aluminium

Les « principales » additions à l'aluminium sont : le zinc, le magnésium, le cuivre, le manganèse, le silicium et récemment le lithium. D'autres éléments dits « secondaires » sont ajoutés pour améliorer des propriétés spécifiques tels que : le fer, le nickel, le chrome, le titane, le zirconium...

Selon les normes NF EN 573 [6], les alliages de Al sont classés en 8 familles désignés par 4 chiffres. Le premiers de 1 à 8 désigne la famille d'alliage par l'élément principal d'alliage (1 : Al, 2 : Cu, 3 : Mn, 4 : Si, 5 : Mg, 6 : Mg+Si, 7 : Zn, 8 : divers. Les 2 derniers chiffres indiquent la pureté. Le Tableau en annexe III regroupe ces alliages en 2 sous-familles, sans et avec durcissement structural (composé durcissant + traitement thermique) : familles (1, 3, 5, 8) et (2, 6, 7) respectivement.

**Les alliages de fonderie** sont les alliages de première fusion, élaborés à partir de l'aluminium obtenu de l'électrolyse et de ceux de la seconde fusion (ou alliages d'affinage). Ils sont élaborés par refusion des déchets récupérés et sont surtout utilisés pour la fabrication des pièces d'automobile et ne sont donc pas classés.

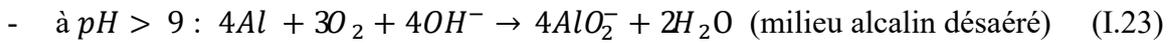
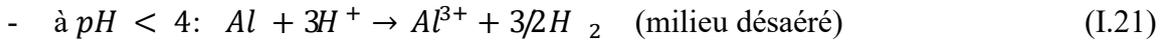
### I.3.3. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages

#### a) Position thermodynamique de l'aluminium

Selon la série thermodynamique (Annexe I), l'aluminium est très oxydable avec un potentiel très électronégatif ( $-1.67 \text{ V/ESH}$ ). Dans un milieu oxydant (l'air), il se recouvre spontanément d'un film protecteur d'alumine qui lui procure une bonne résistance à la corrosion. Cependant cette couche très fine (5 à 10 nm) et amorphe n'est pas toujours stable ; plusieurs paramètres

contribuent à sa fragilisation (pH, milieu agressif,...). Le diagramme de Pourbaix de Al dans l'eau à 25°C (Fig. I.6) montre que :

1- Al se corrodé à partir de  $[Al]$  dissout  $= 10^{-6} M$  :



2- Al se passive à  $4 < pH < 9$ , suite à la formation de la couche de passivation d'alumine ( $Al_2O_3$ ):  $2Al + \frac{3}{2} O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$  (I.25)

3- Al est immunisé quand  $[Al]$  dissout  $< 10^{-6} M$  et que la forme métallique est stable. Ce domaine existe à partir du potentiel  $E < E_{Al^{3+}/Al} = -1.7 + 0.2 \log [Al^{3+}]$  (I.26)

Dans le cas où  $[Al]$  dissout  $= 10^{-6} M$  il est appelé potentiel de protection :

$$E_{pro} = -1.7 + 0.2 \log 10^{-6} = -1.9 V/E_{SH} \quad (I.27)$$

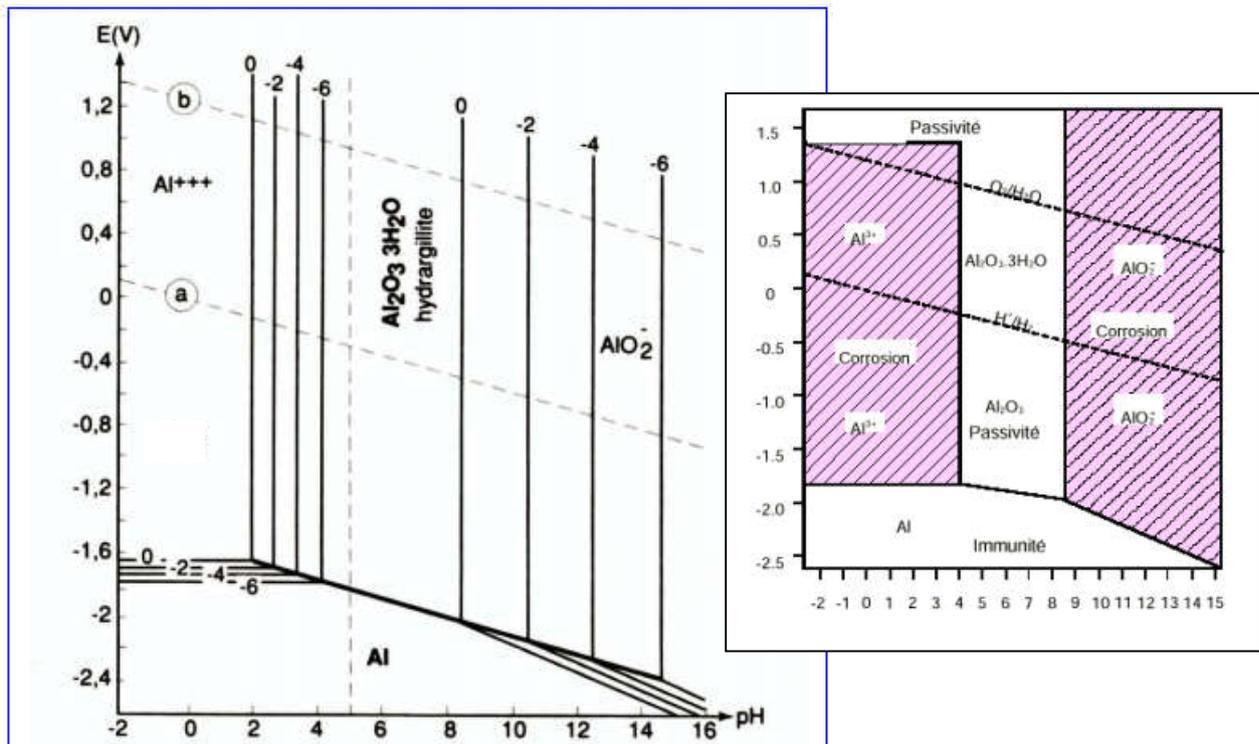


Fig. I.6 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C [1]

**b) Formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages**

La corrosion de Al et ses alliages dépend de la stabilité de la fine couche d'oxyde protectrice (5 à 10 nm d'épaisseur), formée spontanément dans le milieu corrosif (métal en présence, pH, aération, agitation, présence d'ions agressifs,...).

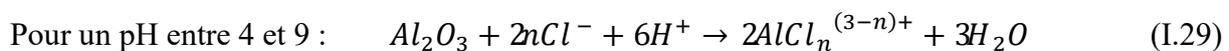
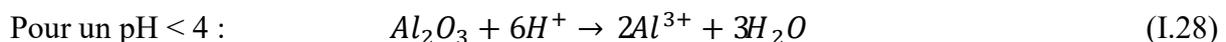
### - Corrosion généralisée (ou uniforme)

Cette forme de corrosion se développe sous forme de micro sites anodiques et cathodique avec une diminution d'épaisseur uniforme et régulière sur toute la surface et peut être calculée à partir de la perte de masse ou de la loi de Faraday.

Pour Al, elle apparaît dans les milieux très acides ( $\text{pH} < 4$ ) ou très alcalins ( $\text{pH} > 9$ ) où la vitesse de dissolution du film d'oxyde naturel est plus grande que celle de sa reconstitution. Mais la vitesse de cette corrosion dépend beaucoup de l'ion de la solution. Par exemple, Al résiste bien dans l'acide nitrique concentré ( $\text{pH} = 1$ ) et dans l'ammoniaque ( $\text{pH} = 13$ ).

### - Corrosion par piqûres

C'est une corrosion localisée qui se traduit par la formation, sur la surface du métal, des cavités de formes irrégulières avec des diamètres et de profondeurs différents selon les conditions pendant que le reste de la surface est indemne. Cette forme de corrosion touche les métaux passivables comme Al, dans les milieux proche de la neutralité et en présence des ions halogénures ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) avec les ions  $\text{Cl}^-$  les plus agressifs vue leur faible diamètre. Les piqûres se développent sur les hétérogénéités de la couche d'oxyde (défauts et phase intermétalliques). Le film passif se dissout comme suit :



L'espèce formée par les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Cl}^-$  est généralement  $\text{AlCl}_4^-$  [7]. Après rupture locale du film passif, la piqûration s'amorce et se propage, tel schématisé ci-dessous :

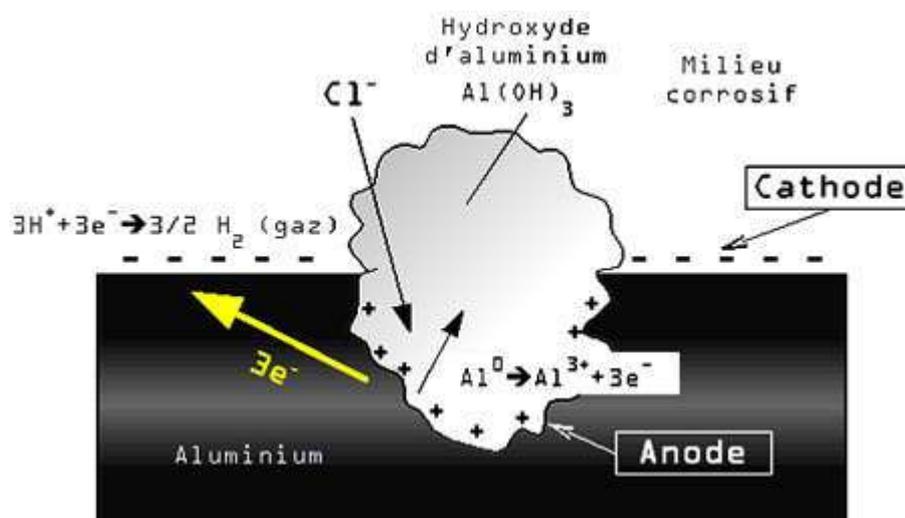


Fig. I.7 : Amorçage et propagation d'une piqûre sur Al en milieu  $\text{Cl}^-$  [8]

### - Corrosion intergranulaire (CIG)

Elle se produit au niveau des joints de grains quand ceux-ci sont le siège de précipitation de phases anodiques ou cathodiques par rapport aux grains, telles  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (alliage Al-Mg) ou encore  $\text{MgZn}_2$  (alliage Al-Zn-Mg) et  $\text{Al}_2\text{Cu(Mg)}$  (alliage Al-Cu).

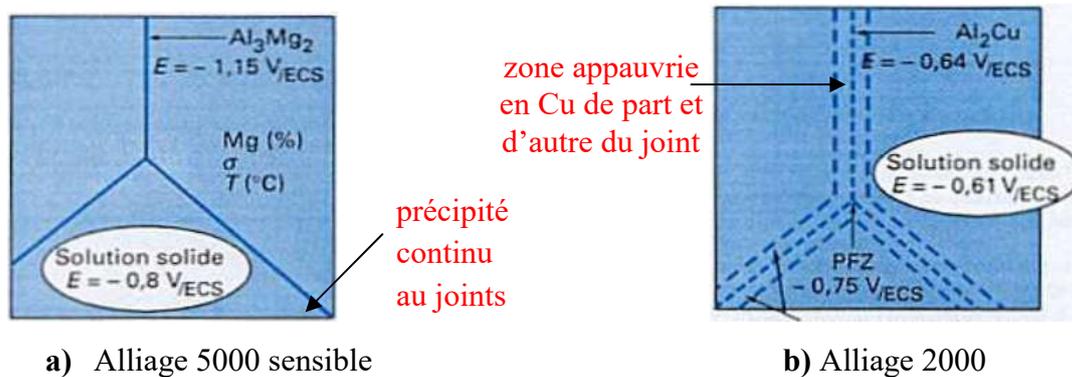


Fig. I.8 : Corrosion intergranulaire [9]

#### - Corrosion feuilletante (ou exfoliante ou stratifiée)

Elle attaque des plans parallèles du matériau, ce qui forme une sorte de feuilles espacées de minces feuillets de métal non attaqué (comme les feuilles d'un livre) [9]. Les alliages les plus sensibles sont AlLiCuMg et ceux de la série 2000 à cause de l'appauvrissement en Cu, et ceux de la série 5000 et 7000 à cause de Zn [10]. Comme le montre l'image en figure I.9 de l'alliage 2024 T351 (AlCuMgSiFe) après 1 an dans l'eau de mer

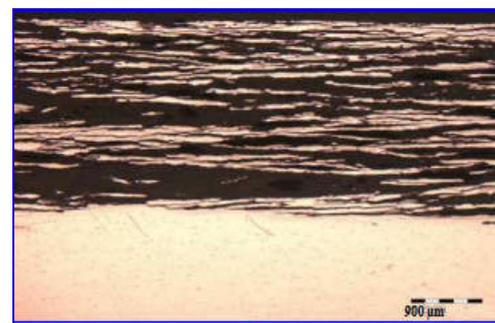


Fig. I.9 : Micrographie optique de l'alliage 2024 T351 développant la corrosion feuilletant [7]

#### - Corrosion sous contrainte (CSC)

Elle résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif, par formation de fissures le long des grains. La corrosion sous contrainte peut aboutir à la rupture de l'échantillon comme on peut le voir sur la figure I.10. Les alliages sensibles sont ceux de la série 2000 et 5000. Dans série 7000 la propagation de la fissure CSC se fait par fragilisation par l'hydrogène.

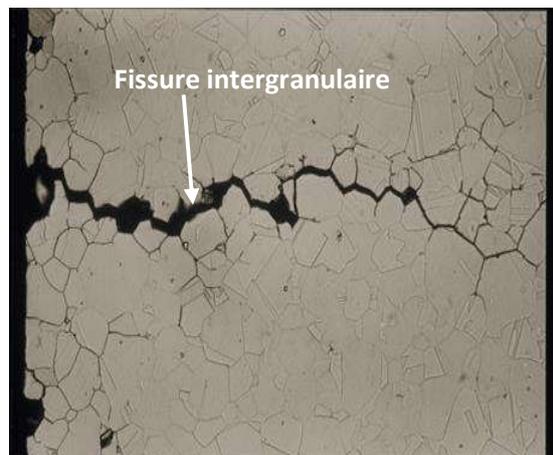


Fig. I.10 : Corrosion sous contrainte

#### - Corrosion galvanique

Lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans un milieu conducteur, ils forment une pile. L'élément le moins noble (potentiel faible) constitue l'anode qui se corrode et libère des électrons (pôle -) et l'autre c'est la cathode sur laquelle se réduit l'oxydant du milieu en consommant ces électrons (pôle +); ainsi un courant est assuré en consommant l'anode.

La figure I.11 représente un couplage galvanique du cuivre avec l'aluminium. L'aluminium constitue l'anode car il possède un potentiel de corrosion (-1.67 V) inférieur à celui du cuivre (+0.34 V) qui devient la cathode.

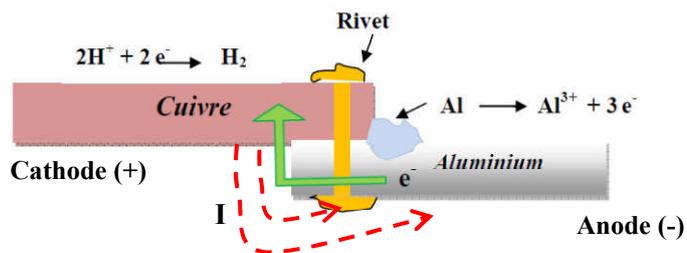


Fig. I.11 : Schéma de la corrosion galvanique.

L'aluminium avec son bas potentiel électrochimique est souvent désigné comme anode dans les assemblages mixtes, sauf avec le zinc et le magnésium (Annexe I).

### I.3.4. Influences des éléments d'addition sur l'aluminium

Généralement l'aluminium et ses alliages ont des comportements proches ; caractère passivable avec corrosion localisée. Mais avec certains éléments d'addition la résistance à la corrosion diminue dans l'ordre (Fig. 1, Annexe IV) [11] :



Les éléments d'addition des alliages métalliques se trouvent dans la solution solide et/ou sous formes de précipités intermétalliques. Dans ce dernier cas les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins nobles par rapport à l'aluminium, et peuvent conduire à la formation de demi piles par bimétallisme et donc au développement d'attaques localisées [10]. Ainsi, le potentiel de corrosion de Al sera modifié dans le sens anodique ou cathodique comme le montre la figure I.12 et la résistance à la corrosion sera fragilisée (Annexe IV) [18].

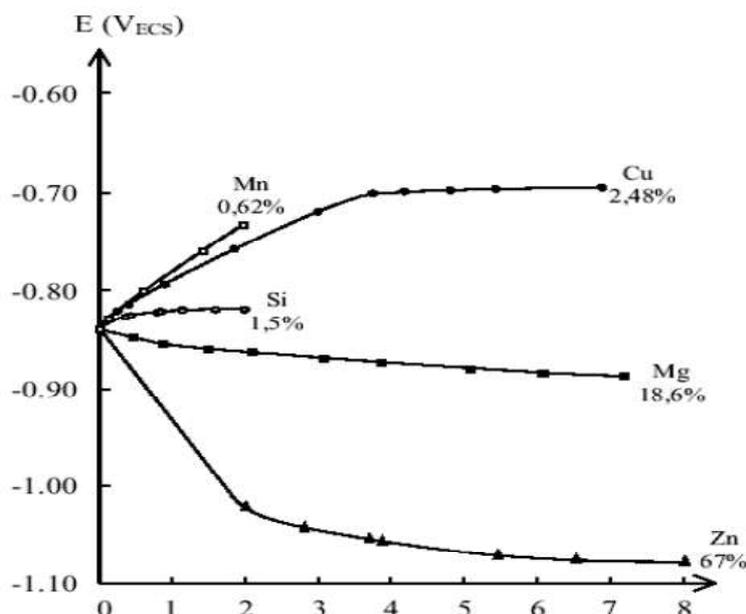


Fig. I.12 : Evolution du potentiel de corrosion de Al en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition. Les pourcentages atomiques indiquent les limites de solubilité de l'élément [10].

### I.3.5. Effet de l'ajout de Zn, Sn et Ti sur l'aluminium

- a) **Ajout de Zn** : Selon Fig. 1-Annexe IV, l'ajout du zinc à l'aluminium accroît ses qualités mécaniques mais réduit sa résistance à la corrosion. Cette dernière est confirmée par le tableau 1-Annexe IV. Les valeurs électrochimiques du potentiel (Fig. I.12) [12] sont en accord avec la faible résistance et l'effet activant de la surface de Al.
- b) **Ajout de Sn** : c'est un agent activateur de l'aluminium, il évite sa passivation et déplace le potentiel vers des valeurs négatives. [13]
- c) **Ajout de Ti** : Il raffine les grains, ce qui améliore certaines propriétés de corrosion en la rendant plus uniforme donc une durée de vie prolongée de l'alliage. Au delà de 0.015% il peut causer des difficultés de coulée et aux environs de 0.15 la structure devient plus grossière. [14]

D'après les données théoriques, les éléments d'addition des échantillons de notre étude (Zn, Sn et Ti), déplacent le potentiel de l'alliage vers des valeurs plus négatives, ce qui laisserait supposer que ces échantillons seraient efficaces, comme anodes sacrificielles, dans la protection cathodique de l'acier au carbone.

Dans la littérature, les anodes sacrificielles suivantes ont montré une bonne efficacité dans la protection de l'acier dans l'eau de mer :

- Al 6%Zn a atteint 99.13% d'efficacité [15]
- Al<sub>5</sub>Zn<sub>0.03</sub>In<sub>1</sub>Mg<sub>0.05</sub>Ti a atteint 91.5% d'efficacité [16]
- AlZnSnBiGa a atteint 97% de son efficacité [17]

**Chapitre II**  
**Matériaux, méthodes**  
**et conditions**  
**expérimentales**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux utilisés, leur préparation comme étant des échantillons d'étude, les conditions et les modes opératoires, les techniques et méthodes électrochimiques adoptées ainsi que les méthodes de caractérisation microstructurales de la surface.

## II.1. Dispositifs expérimentaux

### II.1.1. Matériaux

Notre étude concerne les quatre échantillons : aluminium pur, deux alliages d'aluminium dont la composition chimique (% en poids) est donnée dans le tableau II.1, ainsi qu'un échantillon d'acier de type A60 (utilisé par la société SONATRACH dans les pipelines).

<b>% en poids</b> <b>Echantillon</b>	Al	Zn	Sn	Ti	Surface (cm <sup>2</sup> )
<b>01</b>	99.999	/	/	/	1
<b>02</b>	Balance	5%	0.22%	/	0.785
<b>03</b>	Balance	5%	0.22%	0.05	1.326

**Tableau II.1 : Compositions chimiques de Al et de ses alliages en % en poids et leurs différentes surfaces (actives)**

### II.1.2. Préparation des échantillons

Avant chaque étude et afin d'obtenir des surfaces de travail miroir, l'ensemble des échantillons a subi une série de polissage mécanique sur du papier en carbure de silicium de granulométrie décroissantes (papier abrasif 400, 800, 1000, 2000) sous jet d'eau, puis sur feutrine imbibée de pâte diamantée de granulométries 9,3 puis 1  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont ensuite, rincés à l'eau distillée et séchés puis nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 10 min pour enlever toutes les impuretés restantes. Ils sont ensuite rincés puis séchés.

### II.1.3. Cellule de mesure

La cellule de mesure est constituée de trois électrodes : une électrode de travail (échantillon), une électrode de référence (Ag-AgCl) et une contre électrode (en platine), immergées dans une solution à 3% en poids en NaCl de pH = 6. Les électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat/galvanostat de type Autolab PGSTAT-30, contrôlé par le logiciel FRA 4.9 pour Windows (Fig. II.1). Les données de chronoampérométrie ( $i = f(t)$ ), potentiométrie ( $E = f(t)$ ) et de polarisation ( $i = f(E)$ ) sont collectées avec le logiciel GPES, quant aux mesures d'impédance elles sont obtenues avec le logiciel FRA (Frequency Response Analysis) et traitées avec le programme Equivert.



Fig. II.1 : Photographie de la chaîne de mesures électrochimiques.

## II.2. Méthodes de caractérisation

### II.2.1. Microscope optique

Afin d'avoir des informations des microstructures des matériaux étudiés avant et après dégradation de ces derniers, un microscope optique de marque OPTIKA T3.15A, doté du logiciel Optika vision lite 2.1 du LPCM, a été utilisé.



Fig. II.2 : Microscope optique OPTIKA T3.15A

### II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Une meilleure observation de l'état de surface (détection des précipités grossiers) est assurée par un microscope électronique à balayage MEB de type ESEM XL30 Philips à filament de tungstène (figure II.2) du LPCM et MEB-EDX du laboratoire CES- Belgique.



Fig. II.3 : Microscope électronique à balayage du LPCM.

### II.3. Méthodes et techniques expérimentales

Afin d'étudier le comportement électrochimique de nos échantillons et d'évaluer la protection cathodique de l'acier par les anodes de Al et de ses alliages, les techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires suivantes, ont été adoptées :

#### II.3.1. Techniques stationnaires

##### a) Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer le potentiel par rapport à une référence en fonction du temps d'immersion d'une électrode dans un électrolyte à courant nul (cas de notre travail) pour avoir le potentiel à circuit ouvert (OCP), libre, mixte, d'abandon ou de corrosion selon appellations ou alors en imposant un courant non nul ( $I \neq 0$ ). Ce potentiel permet de prévoir le comportement électrochimique, dissolution ou formation d'une couche de passivation, ... mais ne renseigne pas sur la cinétique (ou vitesse) de la réaction.

##### Mesures en couplage galvanique

Un couple constitué de deux électrodes (Acier et anode en Al ou alliage) connectées entre elles avec un fil conducteur, trempées dans une solution à 3 % en poids de NaCl, est réalisée pour assurer le couplage galvanique entre l'acier et une anode. Le potentiel du couple galvanique,  $E_g$ , est mesuré par rapport à la référence Ag-AgCl chaque jour avec un multimètre de type DIGITAL MULTIMETER Model DT9205A.

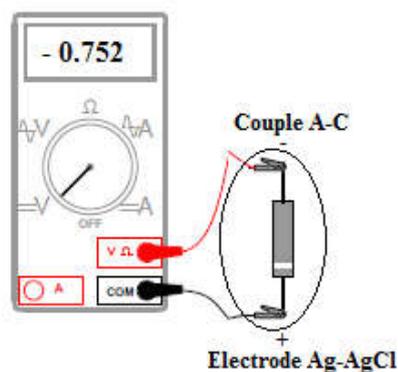
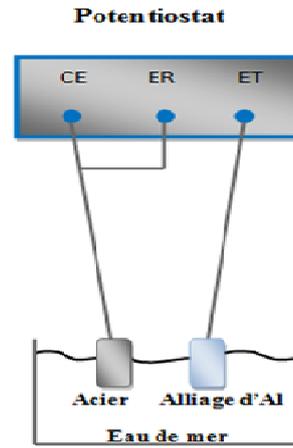


Fig. II.4 : Mesure du potentiel galvanique avec un multimètre.

##### b) Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant avec le temps d'une électrode immergée dans un électrolyte, tout en imposant un potentiel. Cette technique a été utilisée, dans le cadre de notre travail, pour mesurer le **courant galvanique** lors des couplages anode-acier pour en calculer l'efficacité, en utilisant un montage en ZRA (zero resistance ammeter).

Les deux électrodes (acier, anode) sont reliées au potentiostat : l'acier qui joue le rôle de cathode est relié aux bornes de l'électrode auxiliaire et de référence à la fois (Aux et Ref) et l'anode (Al ou alliage de Al) qui joue le rôle d'électrode de travail est relié à la borne Work du potentiostat, comme le montre le schéma de la figure II.5 On impose  $\Delta E = 0$  entre le couple anode-cathode et on obtient la valeur du courant du couplage galvanique au bout d'un temps de stabilisation du courant choisi dans le logiciel Volta Master du Potentiostat PGSTAT210



**Fig. II.5 : Schéma représentatif du montage ZRA de mesure du courant galvanique**

### c) Voltampérométrie

La voltampérométrie consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel à l'électrode de travail et à enregistrer la réponse en courant. Ainsi on obtient la courbe de polarisation  $i = f(E)$  qui nous fournit des informations sur la cinétique des phénomènes électrochimiques se produisant à l'interface électrode de travail/électrolyte. Le potentiel imposé, dans le cas de notre travail est de  $\pm 300mV$  autour du potentiel libre (obtenu par chronopotentiométrie) avec une vitesse de balayage de 1 mV/sec.

Les courbes de polarisation d'un couple mixte contrôlées par le transfert de charge suivent la loi de Butler Volmer [18] équation (II.1)

$$i = i_a + i_c = i_0 \left( e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \right) \quad (II.1)$$

avec,  $i_0$  : densité de courant d'échange ou  $i_{corr}$  (cas de système mixte) : à l'équilibre  $i_{Tot} = i_a + i_c = 0 \Rightarrow i_a = -i_c = i_0$ ,  $\alpha$  et  $\beta = (1 - \alpha)$  : coefficients de transfert de charge anodique et cathodique et  $\eta = E - E_{corr}$  : surtension de polarisation de l'électrode.

### d) Loi de Tafel

La méthode de Tafel consiste à polariser fortement loin de l'équilibre ( $\pm 300mV$  autour de  $E$  libre). Lorsque  $\eta_{réaction}$  est suffisamment élevée ( $|\eta| \gg 100mV$ ), une des composantes anodique ou cathodique de l'équation de **Butler-Volmer** devient négligeable devant l'autre. Dans ce cas, l'équation de B-V devient linéaire, et est dite droite de Tafel dont les équations en  $\log i = f(E)$  sont données ci-après [19] :

- Pour  $\eta \gg 100mV$  processus anodique dominant :

$$i = i_a = i_0 \left( e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \right) \tag{II.2}$$

- Pour  $\eta \ll -100mV$  processus cathodique dominant :

$$i = i_c = -i_0 \left( e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right) \tag{II.3}$$

Les équations (II.2) et (II.3) sont transformées en équations de Tafel comme suit :

$$\log |i| = \log i_{corr} + \frac{1}{b_c} \eta \tag{II.4}$$

$$\log i = \log i_{corr} + \frac{1}{b_a} \eta \tag{II.5}$$

avec,  $b_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha n F}$

et  $b_c = -2303 \frac{RT}{(1-\alpha) n F}$

**Remarque :** L'unité de  $b_a$  et  $b_c$  est V/décade de courant (V/dec), puisque

$$b = \frac{\Delta \eta (V)}{\Delta \log i (A)} \tag{II.6}$$

Les paramètres cinétiques tels que  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  sont déduits à partir de l'intersection des droites de Tafel cathodique et anodique (Fig. II.6).

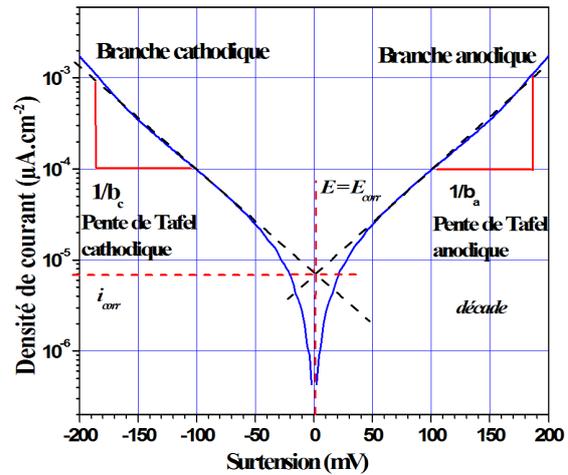


Fig. II.6 : Représentation des droites de Tafel.

**e) Méthode de la résistance de polarisation**

La détermination de la résistance de polarisation,  $R_p$  est effectuée préférentiellement par un balayage potentiodynamique lent ( $0.1 \text{ mV/s}$ ) au voisinage du potentiel de corrosion ( $|\eta| < 10mV$ ), afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation [20]

Quant  $\eta \rightarrow 0$ ,  $i = i_0 \cdot \frac{nF}{RT} \eta$   
 car :  $(e^x)_{x \rightarrow 0} \rightarrow (1 + x)$

$\Rightarrow i = f(\eta)$  est une droite de pente :

$$p = \frac{\Delta i}{\Delta E} = i_0 \cdot \frac{nF}{RT} \tag{II.7}$$

L'inverse  $1/p$  a la dimension d'une résistance :  
 $R = \frac{RT}{nF i_0}$ , inversement proportionnelle à  $i_0$  et est appelée résistance de transfert de charge,  $R_{tc}$ . Ainsi la courbe  $i-E$  obéit à la loi d'Ohm ( $\eta = RI$ ).

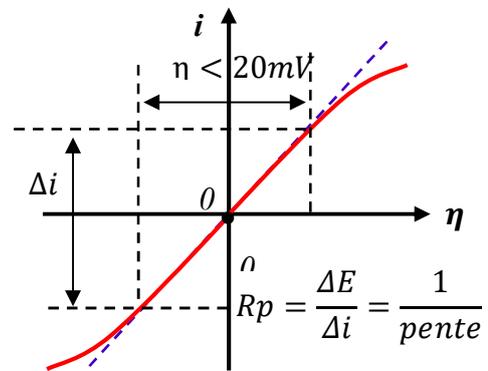


Fig. II.7 : Courbe de résistance de polarisation.

### II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les méthodes stationnaires ne nous permettent pas de déterminer toutes les étapes élémentaires dans le processus électrochimique. La Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non stationnaire qui permet de séparer tous les phénomènes et d'en déterminer les paramètres cinétiques.

#### a) Principe de la SIE

Le principe de la SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation sinusoïdale du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude (Figure II.8) afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [21].

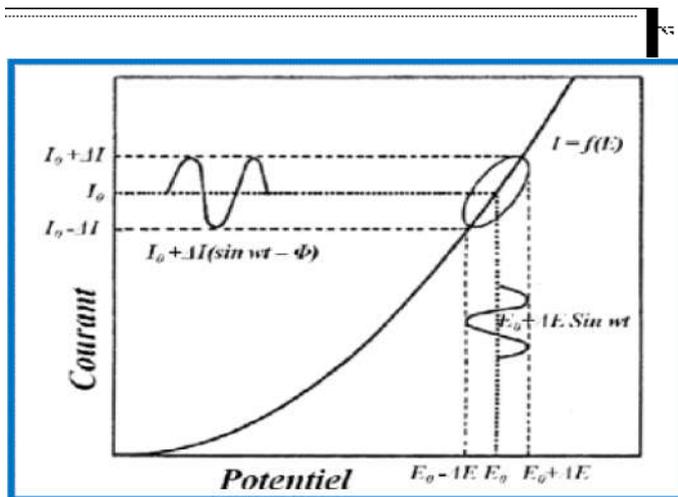


Figure II.8 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [21].

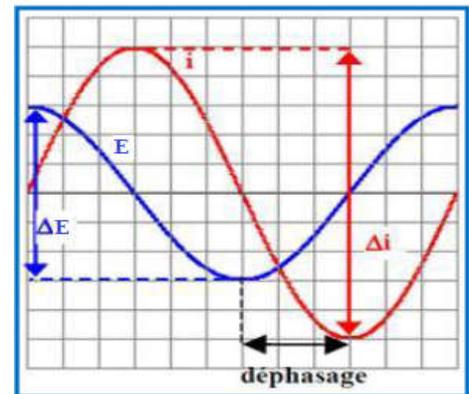


Fig. II.9 : Tension alternative imposée et réponse en courant du système.

En mode potentiostatique, un signal perturbateur sinusoïdal  $\Delta E$  (Eq. II.8) donnera une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel (Eq. II.7) tel schématisé en Fig. II.9. [218]

$$E(t) = E + \Delta E \quad \Delta E = \Delta E \cdot e^{j\omega t} \quad (\text{II.8})$$

$$I(t) = I + \Delta I \quad \Delta I = \Delta I e^{j(\omega t - \varphi)} \quad (\text{II.9})$$

avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) et un déphasage  $\varphi$ .

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$ ; c'est la résultante du rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée.

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

avec,  $Z_{Re} = |Z| \cos \varphi$  la partie réelle et  $Z_{Im} = |Z| \sin \varphi$  la partie imaginaire (II.11)

$$j = \sqrt{-1}, Z_{Re} \text{ et } Z_{Im} \text{ en } \Omega \cdot \text{cm}^2$$

La force de cette technique comparée aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences (transfert de charge) ; par contre aux basses fréquences, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes (phénomènes de diffusion ou d'adsorption) [22].

**b) Représentation graphique de l'impédance**

L'impédance peut être présentée dans le plan de :

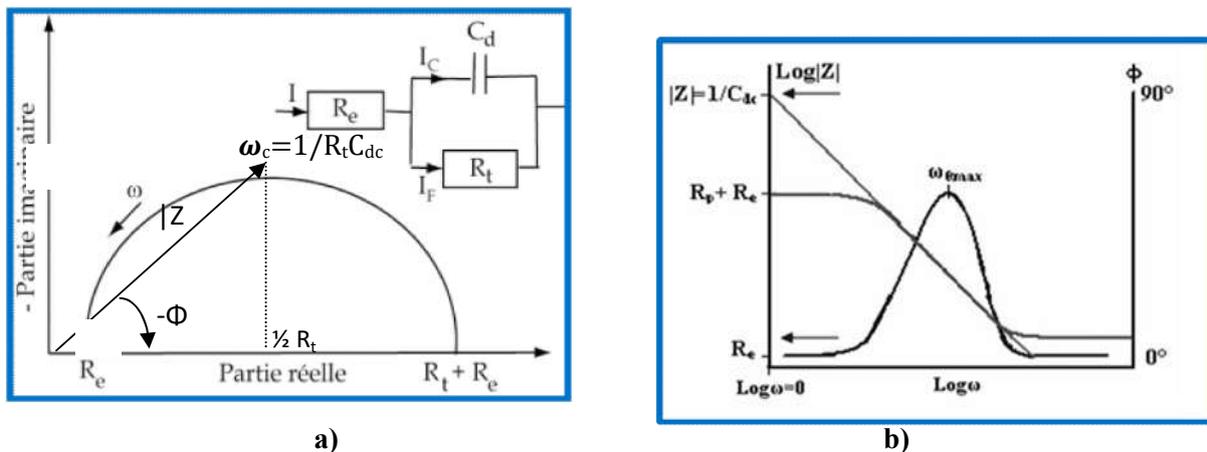
- **Nyquist** : coordonnées cartésiennes : partie imaginaire en fonction de la partie réelle en utilisant la même échelle (axes orthonormés).

$$-Z_{Im}(\omega) = f(Z_{Re}(\omega)) \quad (\text{II.12})$$

- **Bode** : représentation polaire : Le module :  $\log(|Z(\omega)|) = f(\log(f))$  (II.13)

et le déphasage :  $\varphi = f(\log(f))$  (II.14)

L'impédance selon les plans de Nyquist et de Bode, est présentée sur la figure II.10 dans le cas d'un transfert de charge.



**Fig. II.10: Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de a) Nyquist, b) Bode dans le cas d'un processus de transfert de charge [23]**

### c) Détermination des paramètres électriques

La présentation de Nyquist permet de retrouver les différentes résistances à savoir :

\*la résistance de l'électrolyte,  $R_e$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ):  $R_e = \lim_{f \rightarrow \infty} (Z_{Re}(f))$  (II.15)

\* La résistance de polarisation,  $R_p$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $R_p = \lim_{f \rightarrow 0} (Z_{Re}(f))$  (II.16)

\*La résistance de transfert de charges,  $R_t$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $R_t = R_p - R_e$  (II.17)

\*La capacité de double couche,  $C_{dc}$  (en  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), est déterminée à la fréquence critique,  $\omega_c$ , du maximum de  $Z_{Im}$  :  $C_{dc} = \frac{1}{R_t \omega_c}$  (II.18)

### d) Circuit équivalent

La technique d'impédance permet d'assimiler le comportement d'un système électrochimique à celui d'un circuit électrique. L'utilisation des grandeurs électriques facilite l'étude cinétique qui permet de disséquer les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps) [24].

Le circuit équivalent est composé éventuellement d'éléments simples : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (lié aux phénomènes de diffusion) [25], ils sont associés en série ou en parallèle selon les phénomènes existants. Parmi ces circuits équivalents :

#### \*Circuit simple de Randles : R(R//C)

Pour un transfert de charge [26], l'interface métal/solution est modélisée par le circuit de Randles (Fig. II.11), composé de la résistance de l'électrolyte,  $R_e$ , en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$  qui est en parallèle avec la capacité de double couche  $C_{dc}$ .

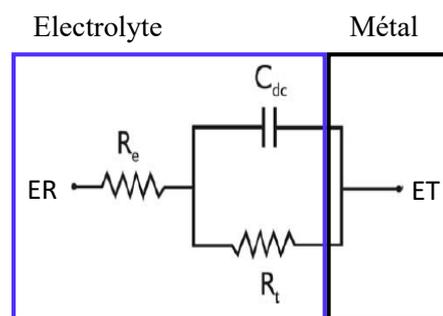


Fig. II.11 : Circuit équivalent de Randles.

D'autres circuits sont à prévoir (en utilisant le programme Equivert du logiciel FRA) selon la réponse obtenue (plan de Nyquist ou Bode) qui doivent être en adéquation avec cette dernière et l'erreur doit être la plus faible possible.

### II.3.3. Mesures de protection cathodique

#### a) Détermination de la perte de masse (gravimétrie)

Dans le cas de la corrosion uniforme, la vitesse de corrosion,  $V_{corr}$ , peut être déterminée par la mesure de la masse avant et après essai de corrosion, à condition que les produits de corrosion n'adhèrent pas à la surface du métal.

$$V_{corr} (\text{g. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \quad (\text{II.19})$$

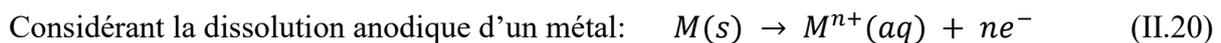
avec,  $\Delta m$  : la perte de masse,  $= m_i - m_f$ , subie par l'échantillon de surface  $S$ , exposé à un milieu corrosif pendant le temps d'immersion,  $\Delta t$ .

Un décapage des surfaces des échantillons corrodés a été effectué afin de les nettoyer et débarrasser des produits de corrosion. Pour cela les solutions suivantes ont été utilisées : solution de Clarke (75% d'alcool, 25% acide acétique) pendant 90 sec pour nettoyer l'acier et l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) à 68% pendant 10min pour nettoyer Al et ses alliages.

C'est une méthode simple, à prix bas et sans perturbation des systèmes. Cependant, elle est lente, les produits de corrosion adhérant à la surface, peuvent fausser les mesures et le milieu doit être renouvelé afin de garder la même vitesse de réaction.

#### b) Détermination du courant capacitif théorique de l'anode : $CC_{th}$

Le courant théorique capacitif  $CC_{th}$  ( $\text{Ah.Kg}^{-1}$ ) correspond à la quantité de charge électrique que produit la dissolution de 1 kg d'anode et il est calculé comme suit :



Le nombre de mole:  $n_{(M)} = \frac{m}{M}$  (mol) (II.21)

avec,  $M$  : masse atomique (g/mol)

La quantité de matière d'électrons :  $n_{(e)} = n \times n_{(M)} = n \times \frac{m}{M}$  (mol) (II.22)

La quantité d'électricité :  $Q_{(M)} = n_{(e)} \times F = 96500 \times n \times \frac{m}{M}$  (C) (II.23)

avec,  $1F = 96500 \text{ C}$ ,  $1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$

d'où,  $Q_{(M)} = 96500 \times n \times \frac{m}{M} \times \frac{1}{3600}$  (A.h/kg) (II.24)

On prend à la base 1 kg de métal :  $m = 1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ ,

$\Rightarrow CC_{th,M} = \frac{n \times 1000 \times 96500}{M \times 3600}$  d'où  $CC_{th,M} = \frac{268 \ 06}{(M/n)}$  (II.25)

avec,  $M/n$  : la masse d'un équivalent électrochimique.

Dans le cas d'un alliage :

$$CC_{th} = \frac{\sum X_i \cdot Q_i}{100} \quad (\text{II.26})$$

avec,  $X_i$  : fraction massique en % de l'élément  $i$  dans l'alliage,  $Q_i$  : capacité théorique de l'élément  $i$ .

**c) Détermination du courant capacitif expérimental de l'anode :  $CC_A$**

$$CC_A = \frac{I_g \cdot \Delta t}{\Delta m} \times 100 \quad (\text{II.27})$$

avec,  $I_g$  : courant galvanique obtenu par le couplage anode-acier,  $\Delta t$  : Temps de coulage (en heure),

$\Delta m = m_i - m_f$  : perte de masse (variation de la masse de l'anode avant et après coulage).

**d) Détermination de l'efficacité de l'anode :  $E_A$**

$$E_A(\%) = \frac{CC_A}{CC_{th}} \times 100 \quad (\text{II.28})$$

**e) Détermination de l'efficacité de protection :  $E_p$**

L'efficacité de protection de la cathode (acier) est calculée comme suit :

$$E_p(\%) = \frac{m_{f,c}}{m_{i,c}} \times 100 \quad (\text{II.29})$$

avec,  $m_{i,c}$  : masse de la cathode (acier) avant couplage,  $m_{f,c}$  : masse de la cathode (acier) après couplage.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

Nous présentons ici les résultats de l'étude du comportement électrochimique des différents échantillons seuls, l'acier, l'aluminium et de ses alliages AlZnSn et AlZnSnTi, effectuée par les méthodes électrochimiques OCP, Tafel, SIE et les observations au microscope optique et MEB, ainsi que l'étude en couplage galvanique.

### III.1. Etude du comportement électrochimique

#### III.1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

##### c) Effet de la composition des échantillons

La figure III.1 présente les chronopotentiongrammes des échantillons de l'acier, de l'aluminium et de ses alliages pour 24 heures d'immersion dans une solution à 3% en poids de NaCl, aérée et sans agitation (SA).

L'allure décroissante du potentiel de l'acier renseigne sur sa dissolution dans les premières heures d'immersion dans NaCl et se stabilise ensuite autour de -600 mV/Ag-AgCl.

Pour Al et ses alliages, on observe une augmentation du potentiel vers des valeurs plus électropositives, durant de la première heure suite à l'anoblissement de ces matériaux, dû à la formation d'une couche d'oxyde qui inhibe leur dissolution.

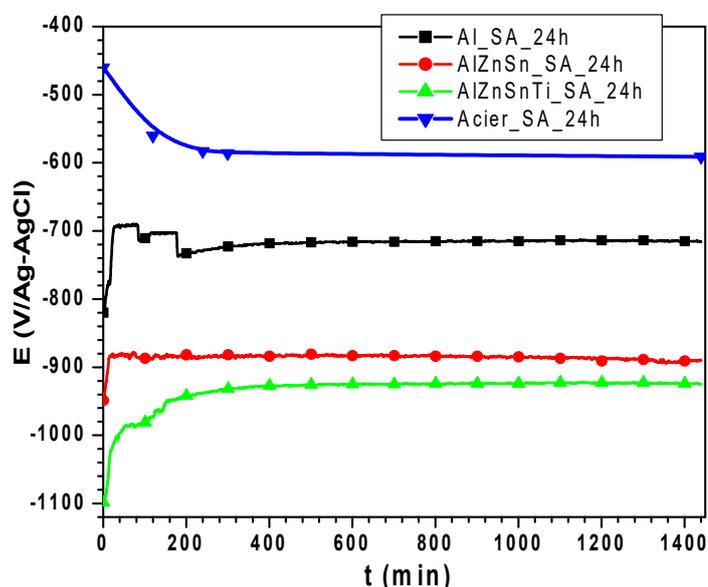


Fig. III.1 : Evolution de OCP des échantillons Al, AlZnSn et AlZnSnTi durant l'immersion dans 3% NaCl sans agitation.

Après stabilisation d'environ 3 heures, les potentiels enregistrés tendent vers des valeurs plus électrochimiques que le potentiel de l'acier.

On constate aussi que l'ajout de (Zn, Sn) et (Zn, Sn et Ti) déplace le potentiel vers des valeurs plus électrochimiques que celle de Al, cela peut renseigner sur l'état de surface de ses alliages ; surface plus actives que celle de l'aluminium. On remarque que l'ajout de Ti déplace légèrement le potentiel vers les valeurs négatives. Ainsi, le classement croissant de l'effet activant de Al est le suivant :

$$Al < AlZnSn < AlZnSnTi$$

d) Effet de l'agitation

Quant aux courbes réalisées avec agitation moyenne (AM) et agitation forte (AF), on remarque la même évolution et le même classement mais avec quelques fluctuations accentuées pour Al et diminué pour les alliages de Al (Fig. III.2).

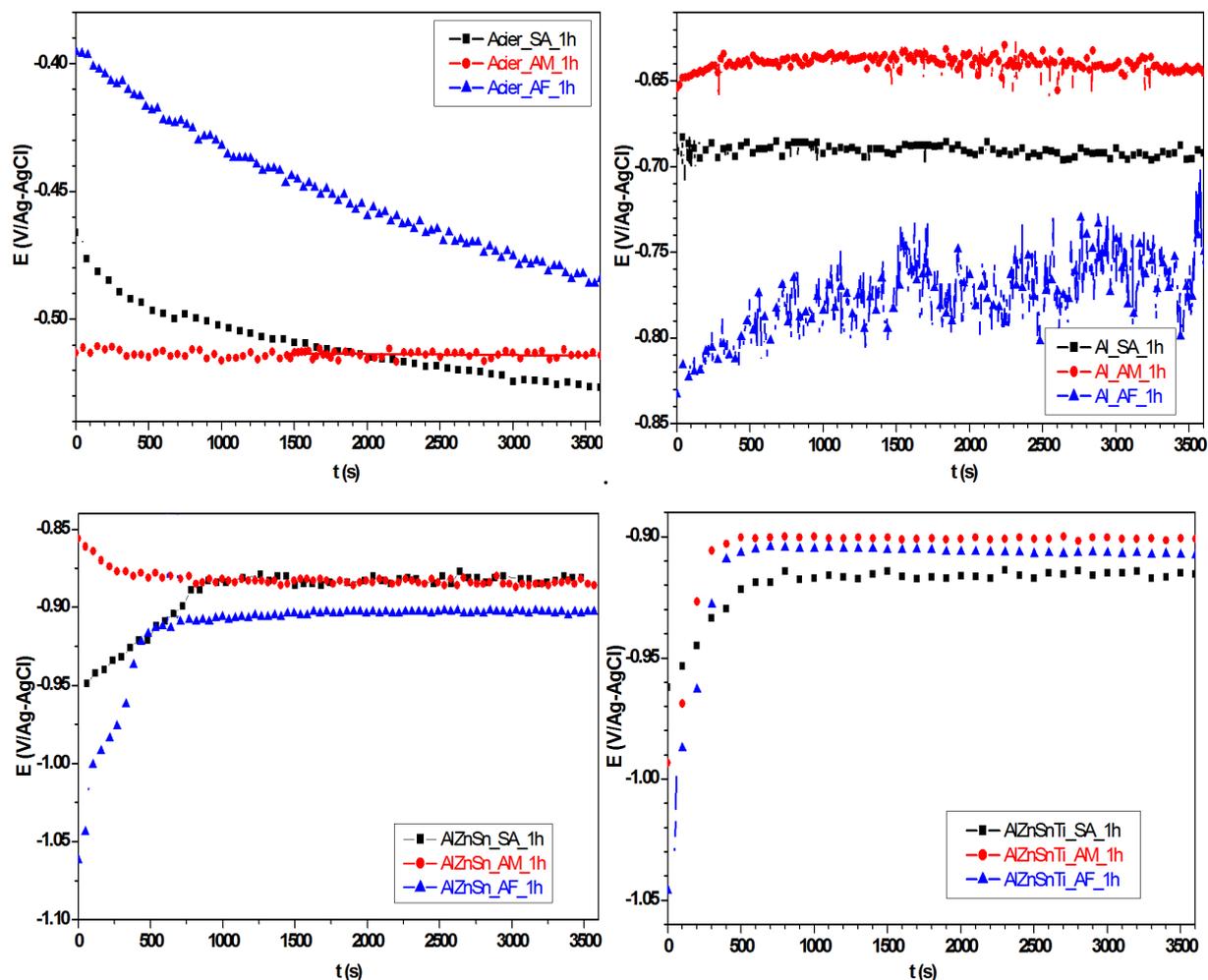


Fig. III.2 : Evolution de l'OCP des échantillons acier, Al, AlZnSn et AlZnSnTi, effet de l'agitation de la solution de NaCl à 3%.

Le tableau III.1 résume les valeurs du potentiel en circuit ouvert des différents échantillons sans agitation et avec agitation (650 tours/min et 1440 tours/min). On en déduit que l'effet de l'agitation sur les valeurs de l'OCP est presque négligeable (variation de  $\pm 20$  mV).

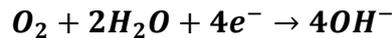
$\Omega$ tr/min	t (h)	Acier	Al	Al5Zn0.22Sn	Al5Zn0.22Sn0.05Ti
0	1	-0.52	-0.69	-0.88	-0.91
	24	-0.56	-0.71	-0.89	-0.92
650	1	-0.52	-0.75	-0.88	-0.90
	24	-0.60	-0.79	-0.92	-0.92
1440	1	-0.48	-0.75	-0.88	-0.91
	24	-0.59	-0.78	-0.92	-0.92

Tableau III.1 : Valeurs des potentiels en circuit ouvert des échantillons sans agitation et avec agitation (650 tours/min et 1440 tours/min).

### III.1.2. Etude de la caractéristique de l'évolution courant-tension

#### a) Effet de la composition des échantillons

La figure III.3 présente la courbe de polarisation de l'acier, Al et ses alliages : Al5Zn0.22Sn et Al5Zn0.22Sn0.05Ti, pour 24 h d'immersion dans une solution à 3% en poids de NaCl, sans agitation. On peut constater que les courbes sont déplacées vers les potentiels les plus électronégatifs dans l'ordre : acier, Al, AlZnSn, AlZnSnTi. Les branches cathodiques présentent des pentes  $b_c$ , parallèles, indiquant un même mécanisme de réduction de l'oxygène dissous :



ce qui donne des valeurs de  $b_c$  supérieures à la valeur théorique de transfert de charge (-120 mV/dec pour  $n=1\text{e}^-$ ).

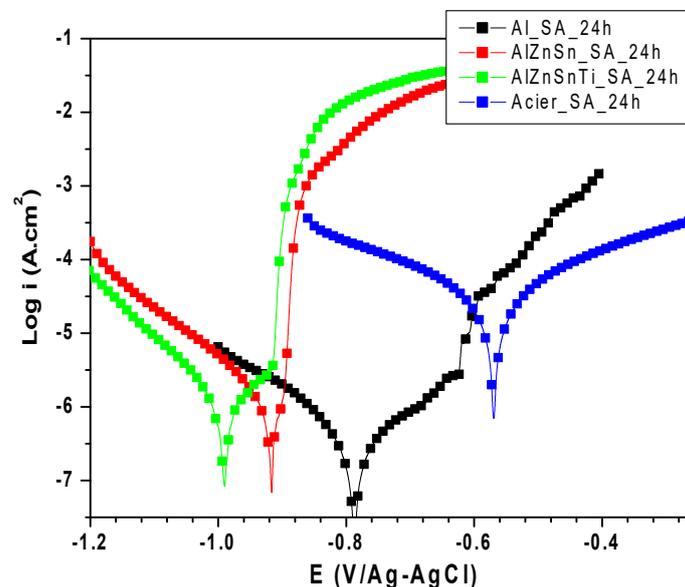


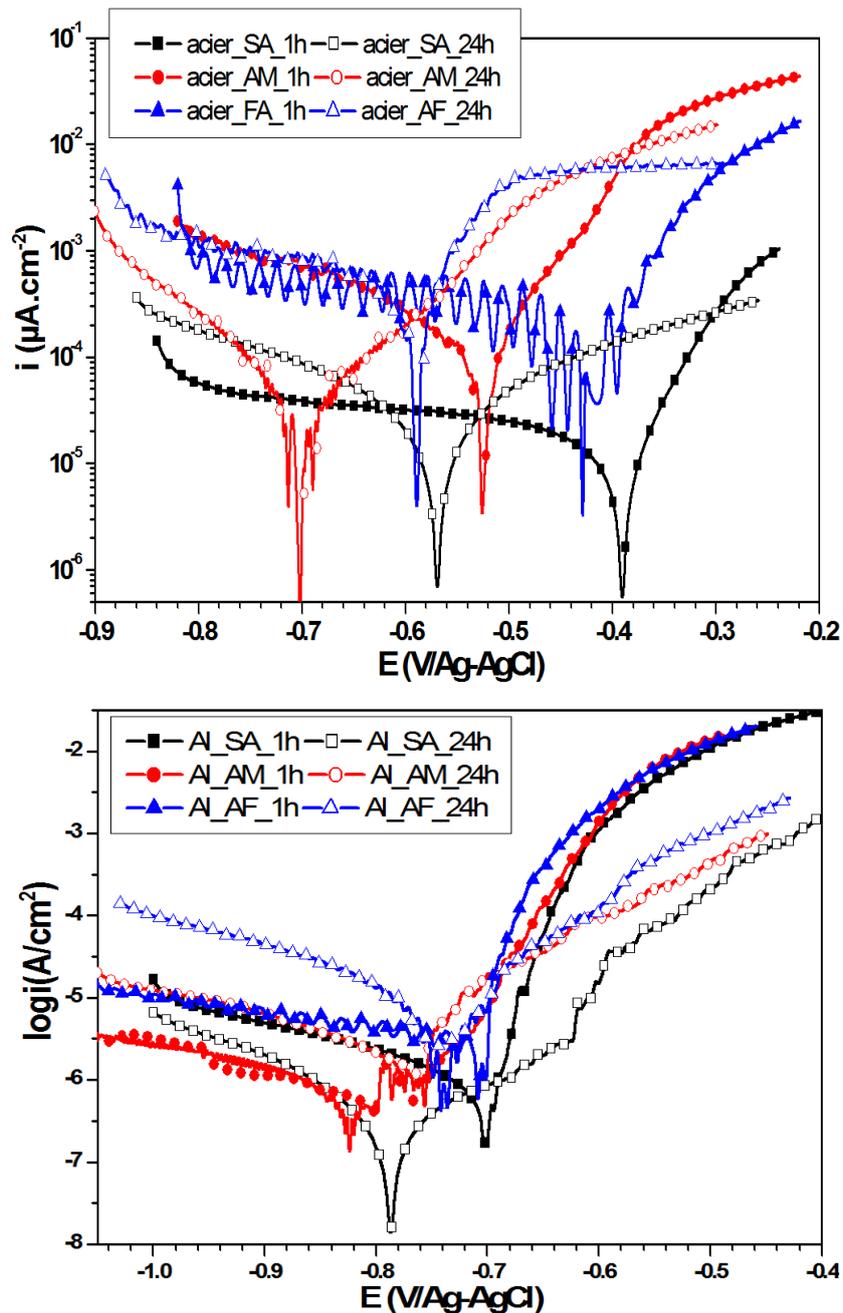
Fig. III.3 : Courbes de polarisation de l'acier, Al et ses alliages après 24 h d'immersion dans NaCl à 3% en poids, sans agitation.

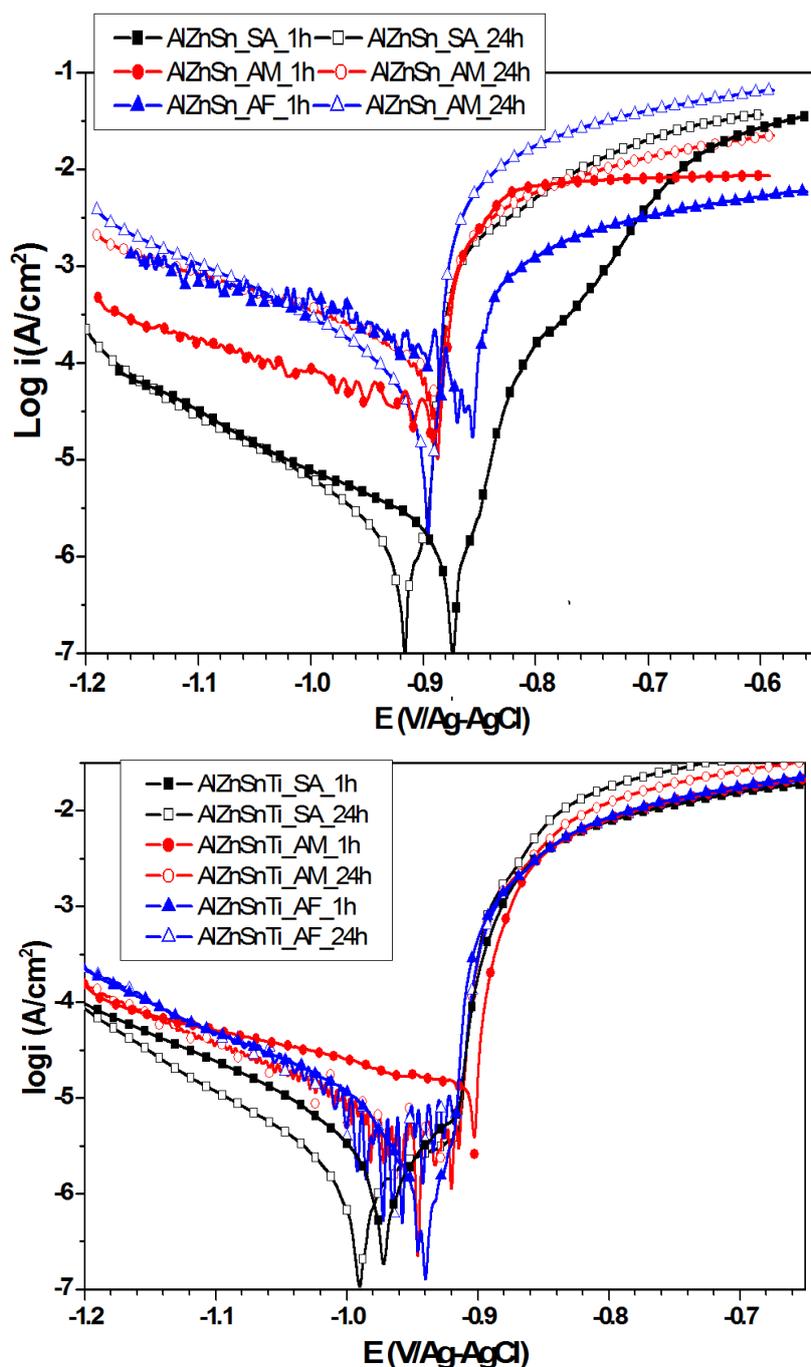
- Les branches anodiques montrent l'existence d'un pallier de passivation pour les courbes de Al et de AlZnSnTi; celui de Al est plus long (200 mV) avec des densités de courant les plus faibles (de l'ordre de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), indiquant une couche de passivation ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) plus protectrice dans ce cas.
- Le domaine de passivation est suivi d'une augmentation brutale du courant indiquant une rupture de passivation au potentiel ( $E_{rp}$ ), dont les valeurs se déplacent dans le sens cathodique avec l'ajout de Ti, ce qui indique une fragilisation de la couche par Ti.
- Dans le cas de l'alliage sans Ti (AlZnSn), on note la présence d'un léger épaulement qui apparaît à des densités de courant plus élevées, dû à la dissolution de la couche d'alumine ; en accord avec ce qui a été mentionné dans la théorie (chapitre I) indiquant que l'ajout des éléments activants Zn et Sn à Al, affaiblit sa tenue à la corrosion.

**b) Effet du temps d'immersion**

Les branches anodiques en Fig.III.4 montrent que :

- le palier de passivation apparaît pour un temps d'immersion plus lent et inexistant après 1h dans le cas de Al, ou plus court dans le cas de AlZnTi, ce qui indique que la couche de passivation n'a pas eu suffisamment de temps pour se former dans la première heure d'immersion.





**Fig. III.4 :** Courbes de polarisation de l’acier, Al, Al5Zn0.22Sn et Al5Zn0.22Sn0.05Ti, pour 1h et 24h d’immersion dans NaCl à 3% en poids et en fonction de l’agitation.

Les valeurs des paramètres électrocinétiques déduits de ces graphes, sont regroupées dans le tableau III.2.

On remarque que les potentiels de corrosion obtenus après 24 heures d’immersion, ont des valeurs plus négatives que ceux obtenus après 1 heure d’immersion traduisant la dissolution des alliages (activation de la surface) avec le temps d’exposition à la solution.

Echantillon	$t_{im}$ h	$b_c$ mV/dec	$b_a$ mV/dec	$E_{corr}$ V/Ag-AgCl	$i_{corr}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$E_{rp}$ V/Ag-AgCl	$R_p$ $\Omega.\text{cm}^2$
Acier	1	-290	307	-0.58	28.94		1131
	24	-234	88	-0.52	133.11		1581
Al	1	-284		-0.69	0.26	-0.6	72059
	24	-225		-0.79	0.55	-0.6	38910
Al5Zn0.22Sn	1	-160	38	-0.875	1.82	-0.85	1287
	24	-149	20	-0.92	1.9	-0.9	4622
Al5Zn0.22Sn0.05Ti	1	-169	100-20	-0.97	5.65	-0.9	2732
	24	-120	175	-0.992	1.96	-0.9	13380

**Tableau III.2 : Valeurs des paramètres électrocinétiques obtenues à partir des courbes de Tafel sans agitation.**

L'ajout de Zn et Sn puis Ti à l'aluminium fait déplacer le potentiel de corrosion de ce dernier ( $E_{corr}(\text{Al}) = -0.79 \text{ V/Ag-AgCl}$ ) vers des valeurs plus électronégatives ( $E_{corr}(\text{AlZnSn}) = -0.92 \text{ V/Ag-AgCl}$  et  $E_{corr}(\text{AlZnSnTi}) = -0.99 \text{ V/Ag-AgCl}$ ). De ce fait, ces alliages sont destinés à être de bonnes anodes sacrificielles pour la protection cathodique de l'acier puisque la différence de potentiel de corrosion de ces dernières par rapport à l'acier est plus importante.

Les densités de courant de corrosion obtenues diminuent avec le temps d'immersion pour les échantillons (Al et AlZnSnTi) cela est dû probablement à la formation de la couche de passivation, alumine pour Al et bi-couche (alumine + oxyde de titane) pour AlZnSnTi. Cependant, pour l'échantillon AlZnSn la densité de courant de corrosion augmente légèrement avec le temps traduisant la dissolution continue de l'alliage.

Le classement décroissant de la densité de courant de corrosion est le suivant :

$$i_{corr}(\text{AlZnSn}) > i_{corr}(\text{AlZnSnTi}) > i_{corr}(\text{Al})$$

ce qui renforcerait l'idée de l'efficacité de ces échantillons comme anodes sacrificielles.

Une autre donnée qui appuie la dernière idée est celle de la résistance de polarisation,  $R_p$  ; mesure obtenue par la méthode de Stern et Geary. Cette donnée montre que l'échantillon AlZnSn possède la plus faible résistance de polarisation, suivie de l'échantillon AlZnSnTi, quant à Al pur il en a la plus grande.

### c) Effet de l'agitation

Sous agitation, des fluctuations de courant sont observées sur les branches cathodiques et qui peuvent être dues à l'évacuation des bulles d'hydrogène par le mouvement de la solution surtout dans le cas de l'acier et de AlZnSn. Du côté des branches anodiques, les fluctuations sont peut être dues à la formation et l'arrachement de la couche de passivation de Al et

AlZnSnTi, surtout durant la première heure ou la couche fine de passivation n'a pas eu le temps de s'épaissir.

### *Avec agitation moyenne*

Les courbes de polarisation enregistrées avec agitation moyenne de 650 tpm, montrent un rétrécissement du palier de passivation des échantillons et un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus électronégatives et une augmentation des courants de corrosion, ceci traduit l'activation de la surface et la dégradation, voire la rupture du film protecteur. Les valeurs de la résistance de polarisation sont nettement inférieures à celle sans agitation tout en gardant le même ordre croissant :

$$R_p(\text{AlZnSn}) < R_p(\text{AlZnSnTi}) < R_p(\text{Al})$$

Les paramètres cinétiques déduits de ces graphes (avec agitation moyenne de 650 tours/min) sont classés dans le tableau III.3.

Echantillon	$t_{im}$ h	$b_c$ mV/dec	$b_a$ mV/dec	$E_{corr}$ V/Ag-AgCl	$i_{corr}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$R_p$ $\Omega.\text{cm}^2$
Acier	1	-250	91	-0.52	132.67	93.53
	24	-137	107	-0.69	34.87	76.34
Al	1	-461		-0.82	1.1	241.06
	24	-285		-0.75	2.21	2706
Al5Zn0.22Sn	1	-289		-0.89	25.16	260.42
	24	-287		-0.88	93.97	151.13
Al5Zn0.22Sn0.05Ti	1	-346		-0.90	19.55	256.23
	24	-189		-0.94	6.27	74.45

**Tableau III.3 : Valeurs des paramètres électrocinétiques obtenues à partir des courbes de Tafel des différents échantillons avec agitation moyenne.**

### *Avec agitation forte*

La figure III.4 montre que l'agitation forte déplace tous les potentiels de corrosion vers des valeurs électronégatives, et les valeurs des courants de corrosion sont augmentées, ce qui veut dire que la forte agitation dans un milieu à 3% en poids de NaCl accélère la corrosion de l'aluminium et de ses alliages AlZnSn et AlZnSnTi, cela est dû probablement à la fragilisation de la couche de passivation suite à son arrachement par le mouvement de l'électrolyte.

Les différentes résistances de polarisation corroborent l'affirmation précédente ; les valeurs obtenues de  $R_p$  avec agitation forte sont nettement inférieures à celles obtenues sans agitation en gardant aussi le même ordre croissant des différents échantillons.

Les paramètres cinétiques déduits avec agitation forte (1400 tpm), sont classées ci-dessous :

Echantillon	$t_{im}$ h	$b_c$ mV/dec	$b_a$ mV/dec	$E_{corr}$ V/Ag-AgCl	$i_{corr}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$R_p$ $\Omega.\text{cm}^2$
Acier	1	-155	103	-0.42	289.34	37.18
	24h	-570	102	-0.59	550.80	26.38
Al	1	-585		-0.71	2.86	461.63
	24	-274		-0.74	4.93	738.41
Al5Zn0.22Sn	1	-327		-0.85	112.54	70.98
	24	-188		-0.9	79.06	61.90
Al5Zn0.22Sn0.05Ti	1	-180		-0.94	8.43	788.65
	24	-167		-0.95	8.15	95.82

**Tableau III.4 : Valeurs des paramètres électrocinétiques obtenues à partir des courbes de Tafel des différents échantillons avec agitation forte.**

### III.1.3. Etude par impédance électrochimique

Afin d'étudier les processus cinétiques des interfaces, des mesures d'impédance ont été réalisées sur l'acier et sur Al et ses alliages individuellement dans NaCl à 3% en poids. La repense de chaque système a été examinée dans une gamme de fréquence de 100 KHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

Les diagrammes d'impédance obtenues et ajustés par les circuits équivalents sont présentés en Fig. III.5-6 et les paramètres électriques obtenues sont regroupés dans le tableau III.5. Ces diagrammes sont représentés en coordonnées de Nyquist et Bode.

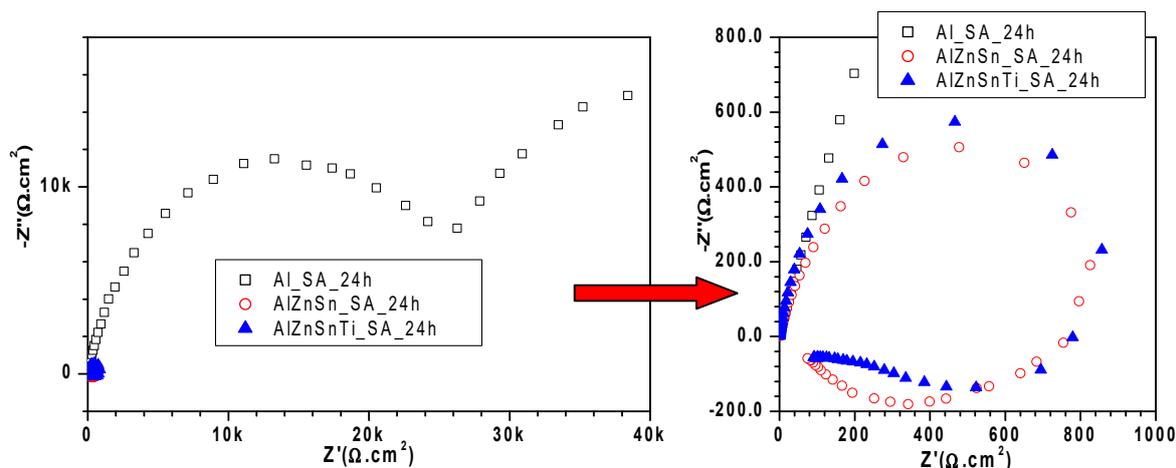
Les tracés des diagrammes en Nyquist ont été normalisés et corrigés de la chute ohmique en retranchant la résistance de l'électrolyte,  $R_e$ , des valeurs de la composante  $Z_{réelle}$  de l'impédance.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif à hautes fréquences (HF) de l'interface dont le diamètre est l'équivalent de la résistance de transfert de charge,  $R_{tc}$ . A basses fréquences (BF), la présence d'une seconde boucle pour Al est lié à la diffusion à travers la couche de passivation et la présence d'une boucle inductive est issue de la dissolution, de la piqûration et de l'instabilité du film de produits de corrosion.

#### a) Influence des ajouts

La figure III.5 présente une diminution du diamètre de la boucle HF (de transfert de charge) avec l'ajout de Zn, Sn et Ti à Al, ce qui indique une activation de Al et sa dépassivation avec

une légère augmentation de la boucle capacitive avec l'ajout de Ti à AlZnSn, en accord avec les résultats précédents.



**Fig. III.5 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de Al et ses alliages après 24 h d'immersion dans NaCl à 3% avec agrandissement HF.**

### *b) Influence du temps d'immersion*

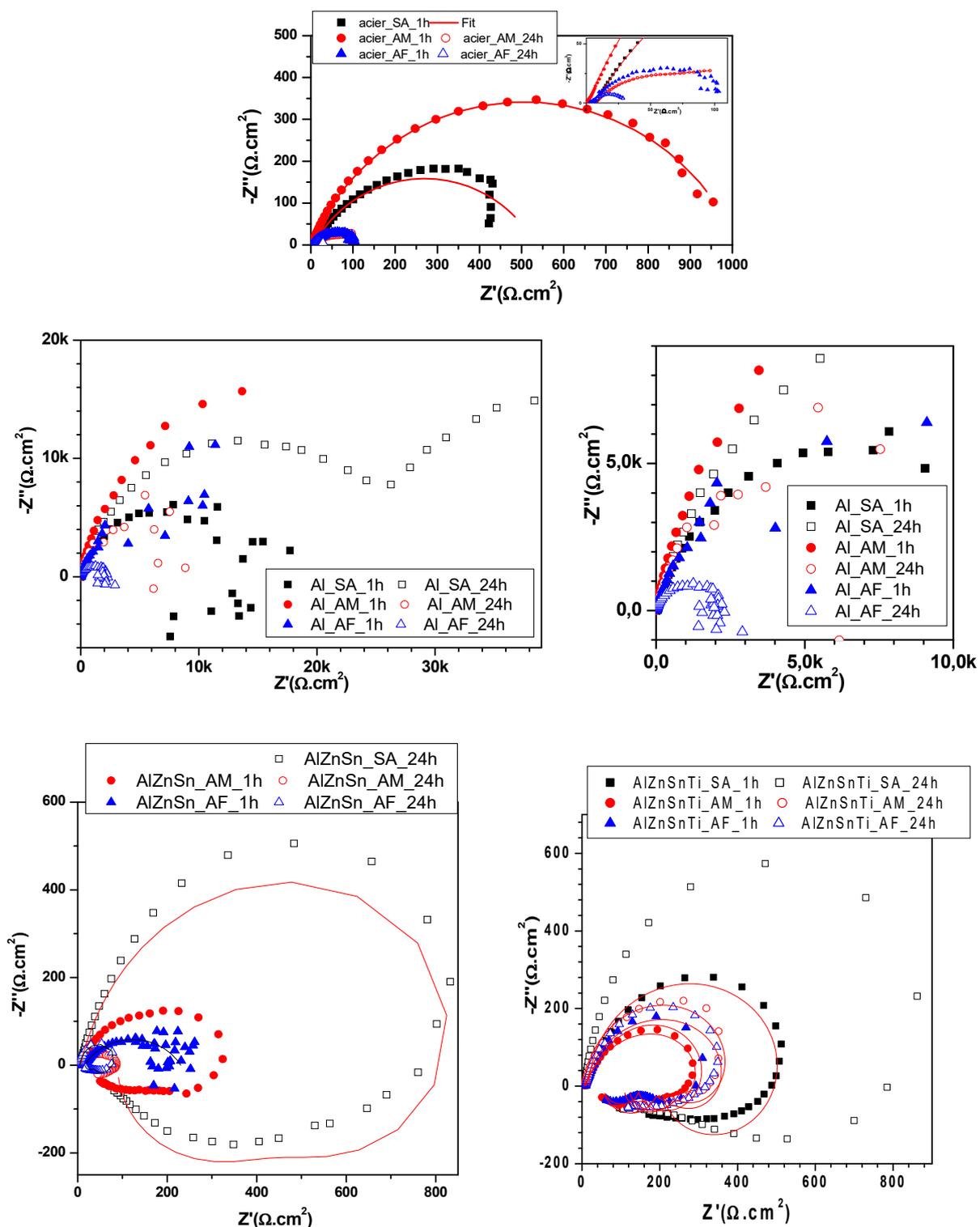
On remarque sur Fig. III.6a., qu'en général, la résistance de transfert de charge (diamètre de la boucle) diminue avec le temps d'immersion ce qui est lié à la dégradation continue de la surface durant l'immersion.

L'effet contraire est obtenu avec les métaux passivables, Al (SA) et AlZnSnTi. En effet, pour ses matériaux, la couche de passivation devient plus stable en se formant et s'épaississant avec le temps et une dispersion des points, est obtenue pour des temps d'immersion courts.

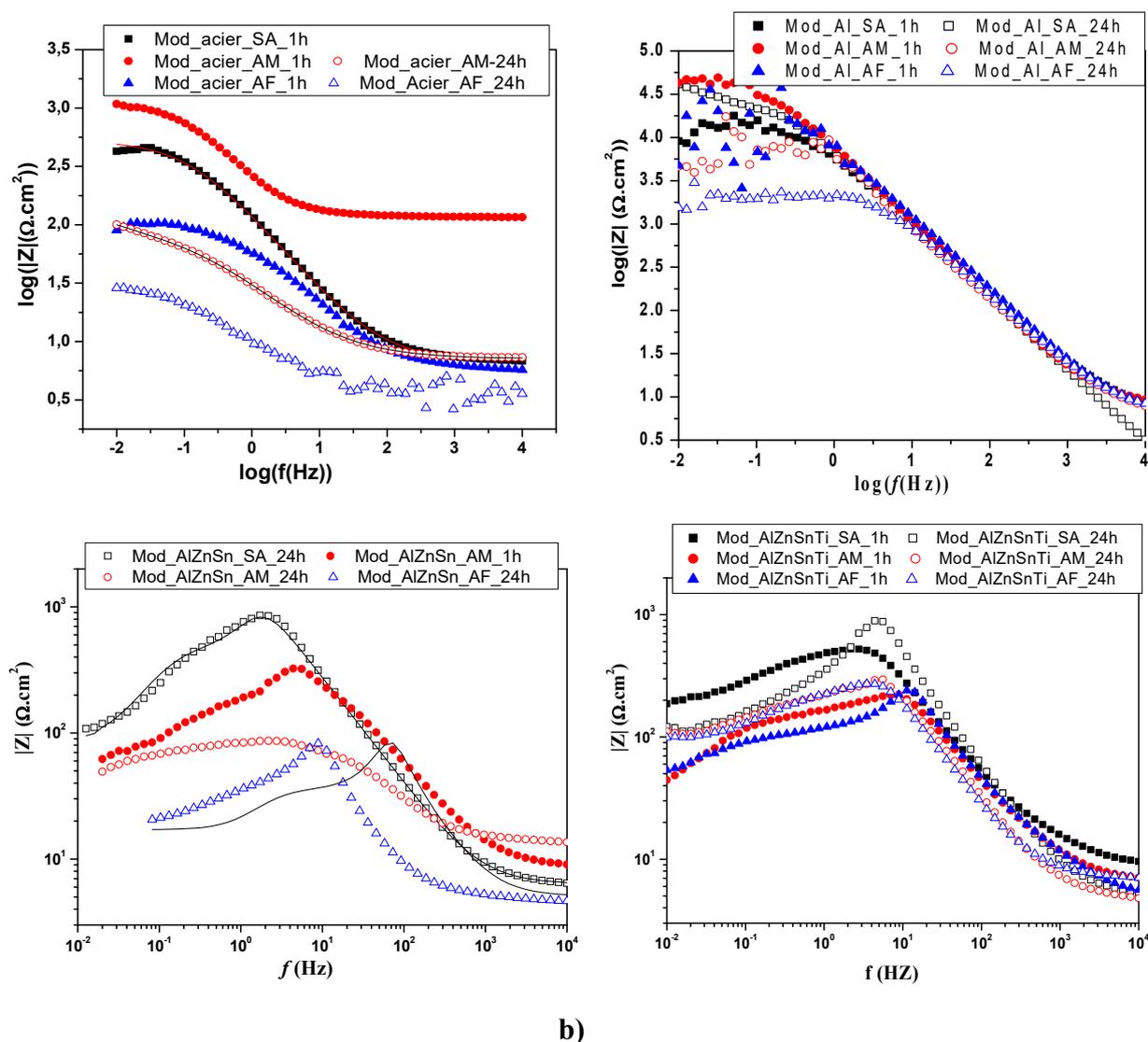
### *c) Influence de l'agitation*

Pour Al et l'acier, l'agitation forte fait diminuer la résistance hautes fréquences du fait de l'arrachement des produits de corrosion et des couches de passivation par le mouvement rapide de l'électrolyte. Par contre l'agitation moyenne contribue à renforcer la résistance de la couche probablement par la désorption des ions  $Cl^-$ , néfastes pour les couches de passivation. Pour les alliages de Al, l'agitation augmente l'impédance globale et donc l'activation de ces alliages.

L'effet néfaste de l'agitation, on le voit aux basses fréquences où une dispersion des points est obtenue.



a)



**Figure III.6 : Diagramme d'impédance en représentation de (a) Nyquist et (b) Bode, des différents échantillons dans NaCl à 3% en poids en fonction du temps d'immersion et de l'agitation.**

**d) Détermination des paramètres électriques**

**- Utilisation de circuits équivalents**

Les valeurs des paramètres électriques ont été rassemblées dans le Tableau III.5 et sont obtenues après ajustement des diagrammes avec les circuits électriques équivalents présentés en Fig. III.7 en utilisant le logiciel de l'Autolab.

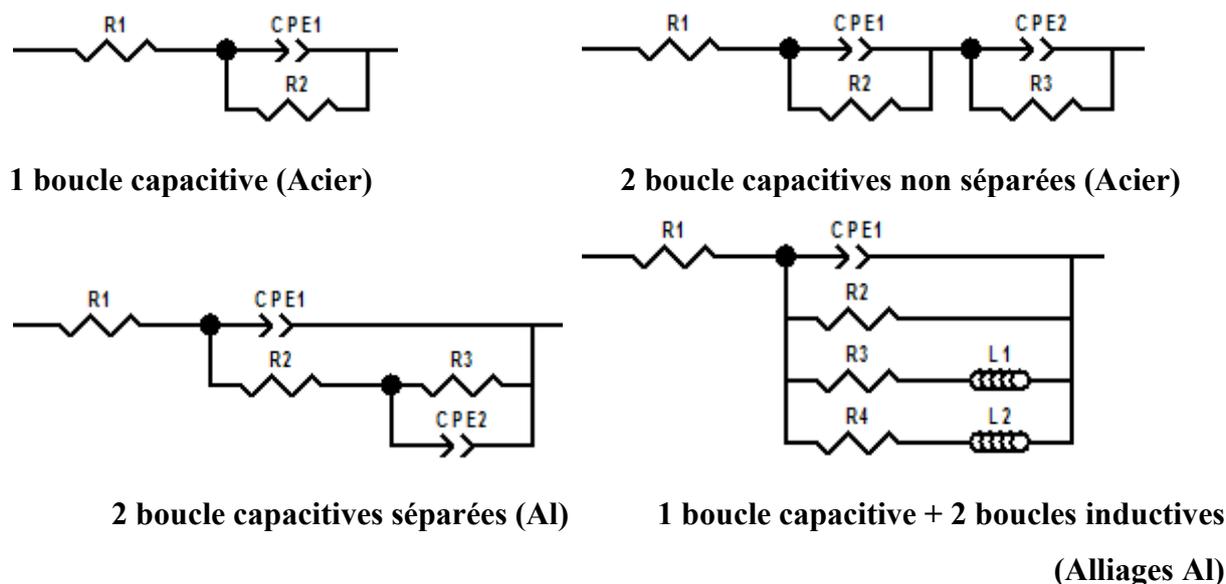


Fig. III.7 : Circuits équivalents utilisés pour ajuster les diagrammes d'impédance.

- Détermination graphique des paramètres électrique

Cette méthode a été utilisée pour les diagrammes qui n'ont pas pu être fittés par le logiciel.

- e) La détermination des valeurs des résistances a été effectuée en utilisant les Eqs. II.11- II.13 et à partir de la représentation en Bode de l'impédance, tel que présenté dans l'exemple ci-dessous (Fig. III.8a).
- f) Le calcul du coefficient  $n$  de la pseudo-capacité (CPE) a été déterminée à partir de la pente de la droite  $\text{Log}|Z''| = f(\text{Log}f)$  avec  $n = -\text{pente}$ , tel présenté dans l'exemple ci-dessous (Fig. III.8b).
- g) Le calcul de la capacité  $C_{dc}$  a été effectuée à partir de  $f_{\max}$  à  $Z''_{\max}$  selon Eq. II.14.

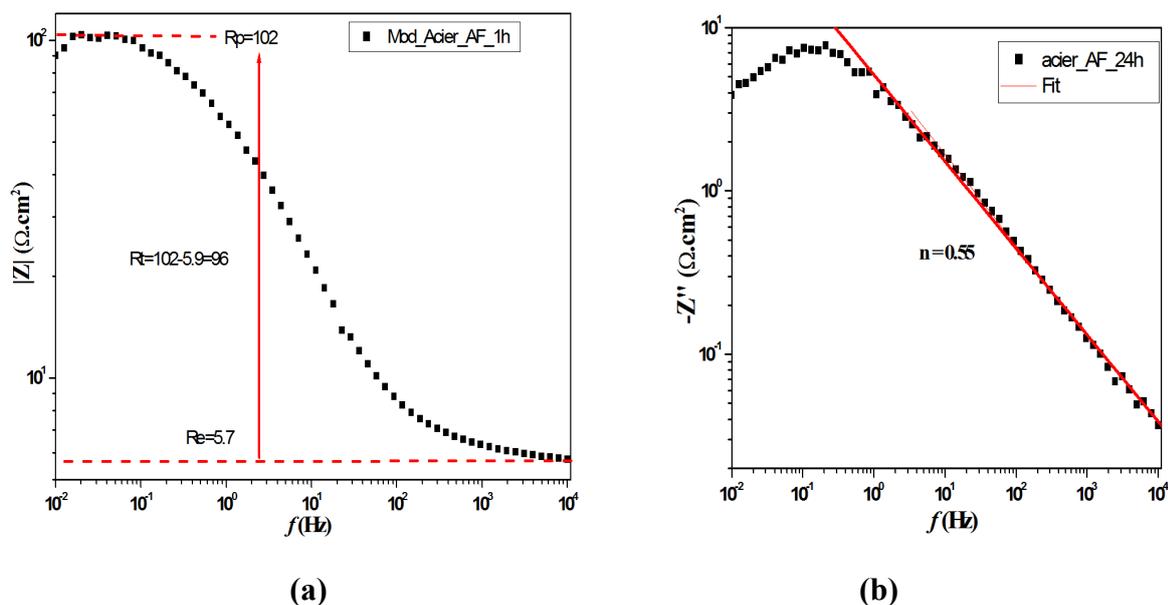


Fig. III.8 : Détermination graphique des paramètres électriques de la boucle HF.

Echantillon	Agita	$t_{im}$ (h)	$R_1$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_2$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_1$ ( $F.cm^{-2}.s^{-n}$ )	$n_1$	$C_{dc}$ ( $mF.cm^{-2}$ )	$Q_2$ ( $F.cm^{-2}.s^{-n}$ )	$n_2$	$R_3$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_4$ ( $\Omega.cm^2$ )	$L_1$ ( $H.cm^2$ )	$L_2$ ( $H.cm^2$ )
Acier	SA	1 24	6.8	526	$22.08 \cdot 10^{-4}$	0.69							
	AM	1 24	116.6 7.13	1011 85	$12.45 \cdot 10^{-4}$ 0.1319	0.76 0.62		0.01184	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
	AF	1 24	5 2.5	105 32.5		0.62 0.56	7.25 23.44						
Al	SA	1 24	7.94 3.2	15480 31620		0.80 0.83	0.0243 0.030						
	AM	1 24	9.93 4.3	37143 35014	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.86 0.83	0.026						
	AF	1 24	8.2 8.75	18870 2107	$2.67 \cdot 10^{-5}$	0.83 0.86	0.051						
Al5Zn0.22Sn	SA	1 24	7.8	1200	$0.99 \cdot 10^{-4}$	0.86				864	99	171	637
	AM	1 24	7.5 13	317 74		0.79 0.65	0.045 0.075						
	AF	1 24	15.09 5	215.7 219	$2.31 \cdot 10^{-4}$ $0.417 \cdot 10^{-3}$	0.64 0.91				37.8	19.3	1.45	29.4
Al5Zn0.22Sn 0.05Ti	SA	1 24	18.05 5.4	580 940	$9.4 \cdot 10^{-4}$	0.98 0.88	0.024			278		825	
	AM	1 24	8.9 6.3	438 500	$1.05 \cdot 10^{-4}$ $0.847 \cdot 10^{-4}$	0.79 0.96				62 220	325 452	606 1000	18.6 40
	AF	1 24	6.46 9.5	1590 434	$1.54 \cdot 10^{-4}$ $0.938 \cdot 10^{-4}$	0.73 0.89				74 172	157 477	717 863	5.05 70.13

Tableau III.5 : Paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes SIE.

$R_1 = R_e$ : résistance de l'électrolyte;  $R_2 = R_{tc}$ : résistance de transfert de charge;  $Q_1$ : pseudo capacité de double couche

## III.2. Application à la protection cathodique

Pour tester l'efficacité des différentes anodes dans la protection cathodique de l'acier, nous avons effectué des couplages galvaniques anodes-acier durant 15 jours, en suivant l'évolution du potentiel et du courant galvanique avec le temps (Figs III.8-9). Tous les échantillons ont été pesés avant et après couplage pour compléter cette partie par une étude gravimétrique.

### III.2.1. Evolution du potentiel galvanique

La figure III.8 montre que le potentiel galvanique des différents échantillons (Al, Al5Zn0.22Sn et Al5Zn0.22Sn0.05Ti) couplés avec l'acier, est inférieur au potentiel de protection du fer (-0.65 V/Ag-AgCl d'après le diagramme de Pourbaix) et au potentiel de corrosion de l'acier dans 3% NaCl (-0.6 V/Ag-AgCl d'après Fig. III.1), avec une différence de potentiel supérieure à 150 mV ; ceci dit que toutes les anodes dont nous disposons peuvent servir comme anodes sacrificielles.

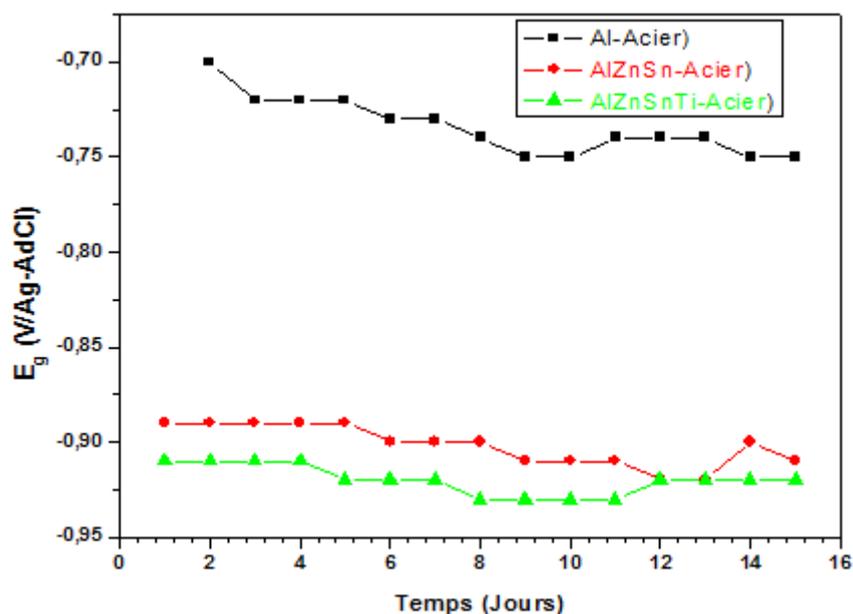


Figure III.8 : Evolution du potentiel galvanique de couplage de l'acier avec Al, Al5Zn0.22 et Al5Zn0.22Sn0.05Ti, pendant 15 jours.

L'allure des différentes courbes  $E_g-t$  est légèrement décroissante avec des fluctuations et des stagnations d'environ 3 jours ; ceci est dû probablement à la dégradation et/ou la formation de la couche d'alumine pour Al et Al5Zn0.22Sn et de la bi-couche (alumine et oxyde de titane) pour Al5Zn0.22Sn0.05Ti. Cependant les potentiels galvaniques enregistrés sont en adéquation avec les potentiels de corrosion libre des anodes individuelles.

$$E_g(\text{AlZnSnTi} - \text{Acier}) < E_g(\text{AlZnSn} - \text{Acier}) < E_g(\text{Al} - \text{Acier})$$

### III.2.2. Evolution du courant galvanique

D'après les données enregistrées par la technique ZRA et présentées en Fig. III.9, les trois courbes ont la même allure ascendante ce qui signifie que les échantillons débitent un courant donc elles sont bonnes comme anodes sacrificielles.

Cependant, nous enregistrons un courant galvanique très important pour l'échantillon Al5Zn0.22Sn suivi de celui de l'échantillon (Al5Zn0.22Sn0.05Ti) et enfin de celui de l'aluminium pur ; ce qui signifie que l'ajout de 0.05%Ti renforce la tenue à la corrosion de l'alliage Al5Zn0.22Sn.

En effet le classement de la densité de courant galvanique dans l'ordre croissant, est le suivant :

$$i_g(\text{Al} - \text{Acier}) < i_g(\text{AlZnSnTi} - \text{Acier}) < i_g(\text{AlZnSn} - \text{Acier})$$

Ce qui implique que l'anode la plus efficace comme anode sacrificielle est **Al5Zn0.22Sn**.

Ces données sont en parfait accord avec celle obtenues avec les courbes de Tafel, la méthode de Stern et Geary et les mesures d'impédance. Cependant, les valeurs de  $i_g$  obtenues à partir des courbes de Tafel par la méthode du potentiel mixte (Tableau III.7), sont différentes de celles obtenues par mesures directes (ZRA), ceci est lié aux conditions différentes des deux méthodes.

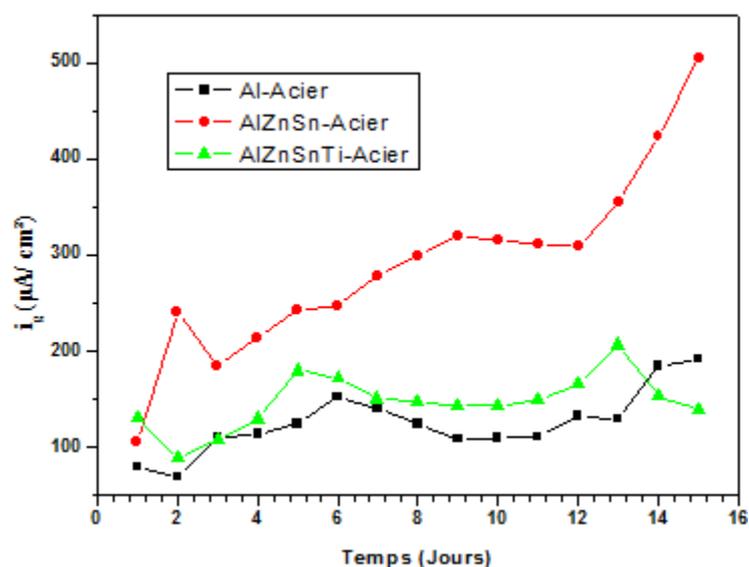


Figure III.9 : Evolution du courant galvanique de couplage de l'acier avec Al, Al5Zn0.22 et Al5Zn0.22Sn0.05Ti pendant 15 jours.

### III.2.3. Etude gravimétrique

Les échantillons utilisés en couplage galvanique ont été pesés avant ( $m_i$ ) et après couplage galvanique ( $m_f$ ). Le pH des solutions a été mesuré avant et après couplage. Les valeurs sont transcrites dans le tableau III.6.

	pH des solutions de couplage		
	Al-Acier	AlZnSn-Acier	AlZnSnTi-Acier
Avant couplage	6.5	6.5	6.5
Après couplage	6.66	7.5	7.77

Tableau III.6 : Valeurs de pH des solutions après couplage de 15 jours.

La valeur des pH varie dans un seul sens, vers des pH plus alcalins rendant ainsi les anodes plus actives.

### III.2.4. Calcul de l'efficacité de l'anode

Le calcul de la capacité de chaque anode dans la protection cathodique de l'acier durant 15 jours de couplage dans 3% NaCl, a été effectué en exploitant les résultats des mesures de  $i_g$  et de  $\Delta m$  ainsi que les équations données au chapitre II (II.16-19). Les résultats sont regroupés dans le tableau III.7. Les résultats indiquent que l'anode sacrificielle AlZnSn est la plus efficace. Ceci est en accord avec la littérature. Il a été rapporté [ 27 ] que la grande efficacité des alliages Al utilisés comme anodes sacrificielles en eau de mer sont celles qui ont des capacités de courant supérieures à 2400 A.h/kg.

Anode	$i_g$ (Tafel) ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_g$ (ZRA) ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$Q$ (A.h)	$\Delta m$ (kg)* $10^3$	$CC_A$ (Ah/kg)	$CC_{th}$ (Ah/kg)	$Ef_A$ (%)
Al	10	190	1	0.06840	0.021	3257.14	2978.44	11.7%
AlZnSn	136	506	0.785	0.14299	0.03	4766.52	2864.96	88.93%
AlZnSnTi	90	138.76	1.326	0.06619	0.044	1505.42	2864.03	52.56%

Tableau III.7 : Efficacité des anodes Al, AlZnSn et AlZnSnTi après 15 jours de couplage.

### III.2.5. Détermination de l'efficacité de protection

Les valeurs des masses de l'acier avant et après couplage ainsi que l'efficacité de protection de l'acier (calculée à partir de l'Eq. II.20) sont mentionnées dans le tableau III.8.

Acier	$m_i(\text{g})$	$m_f(\text{g})$	$Ef_p(\%)$
Acier-Al	17.7296	17.713	99.91%
Acier-AlZnSn	61.018	61.015	99.99%
Acier-AlZnSnTi	61.7106	61.69	99.96%

Tableau III.8 : Efficacité de protection de l'acier après 15 jours de couplage galvanique.

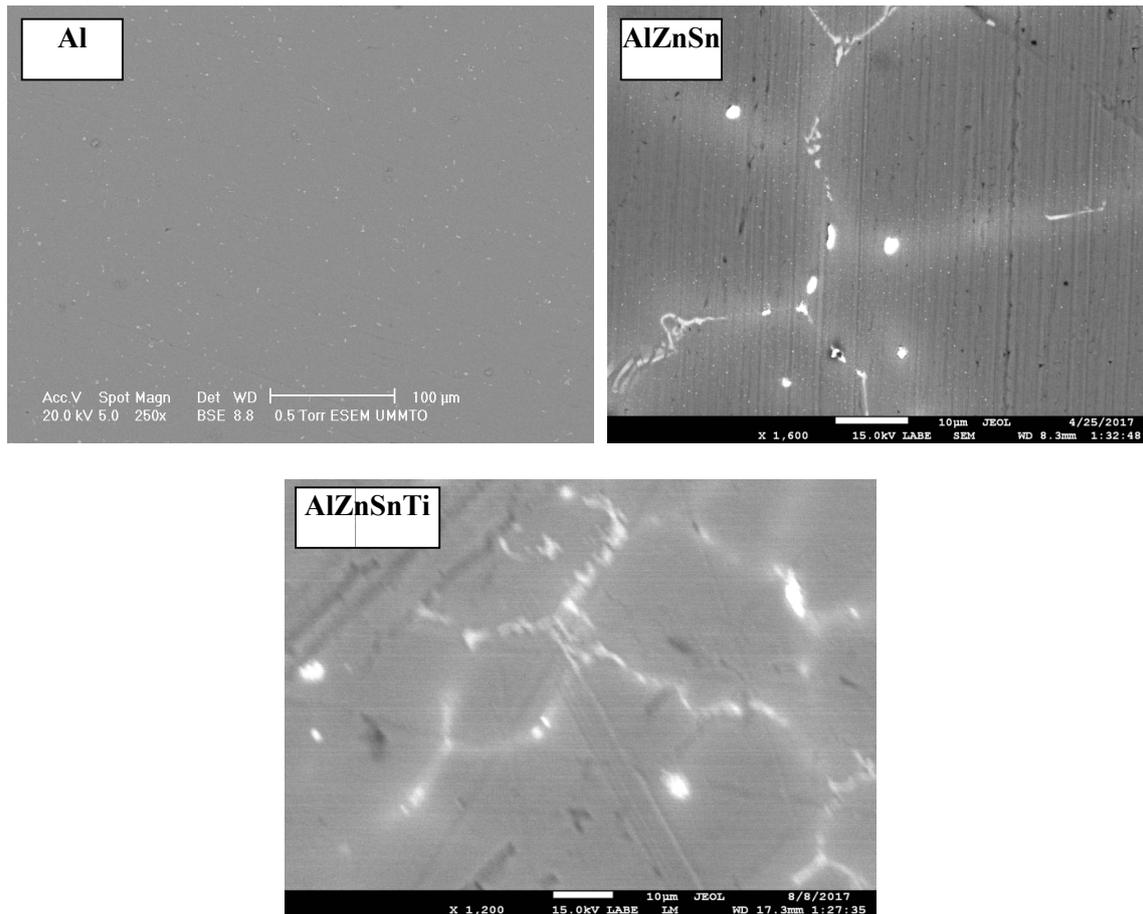
Les résultats montrent que l'acier couplé avec AlZnSn est mieux protégé que l'acier couplé avec AlZnSnTi suivi de l'acier couplé avec Al.

### III.3. Etude microstructurale

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'ajout d'éléments d'addition à l'aluminium modifie sa structure à l'échelle microscopique : taille et densité des grains. Afin de voir l'effet de ses ajouts sur la microstructure, des observations au microscope optique et MEB ont été effectuées sur les échantillons avant et après corrosion.

#### III.3.1. Echantillons polis

La figure III.10 présente les images MEB de l'aluminium et de ses alliages. L'image (a) montre l'aspect de la matrice d'aluminium ; l'image (b) présente une structure dendritique avec de petits précipités dans la matrice  $\alpha$ -Al. Le zinc est pratiquement dissous dans la solution solide  $\alpha$  et le reste est distribué sous forme de ségrégation. La plus grande partie de l'étain est concentrée dans la ségrégation le long des joints des grains, le reste pourrait être détecté dans la phase  $\alpha$  [28]. L'ajout du Ti image (c) à l'alliage AlZnSn permet de constater que la taille des grains a diminué, cela sous-entend que le Ti est plus distribué dans la solution solide  $\alpha$  ; ce qui provoque la corrosion uniforme de la surface de cet alliage.



**Fig. III.10 : Images MEB de Al et ses alliages après polissage.**

On remarque la forte présence des joints de grains dans AlZnSnTi puis AlZnSn. Ce qui explique la présence de Zn, Sn et Ti dans ces régions.

### III.3.2. Echantillons corrodés

La figure III.12 présente les images MEB des échantillons après 24 heures d'immersion dans la solution à 3% en poids de NaCl.

Pour l'acier on remarque la couche d'oxyde poreuse (la rouille). L'image de Al dans NaCl à 3% montre la formation de piqûres qui s'obstruent par la suite par les produits de corrosion. On peut constater l'état des surfaces qui se dégrade progressivement dans le même sens que précédemment et que la corrosion est plus uniforme dans AlZnSn.

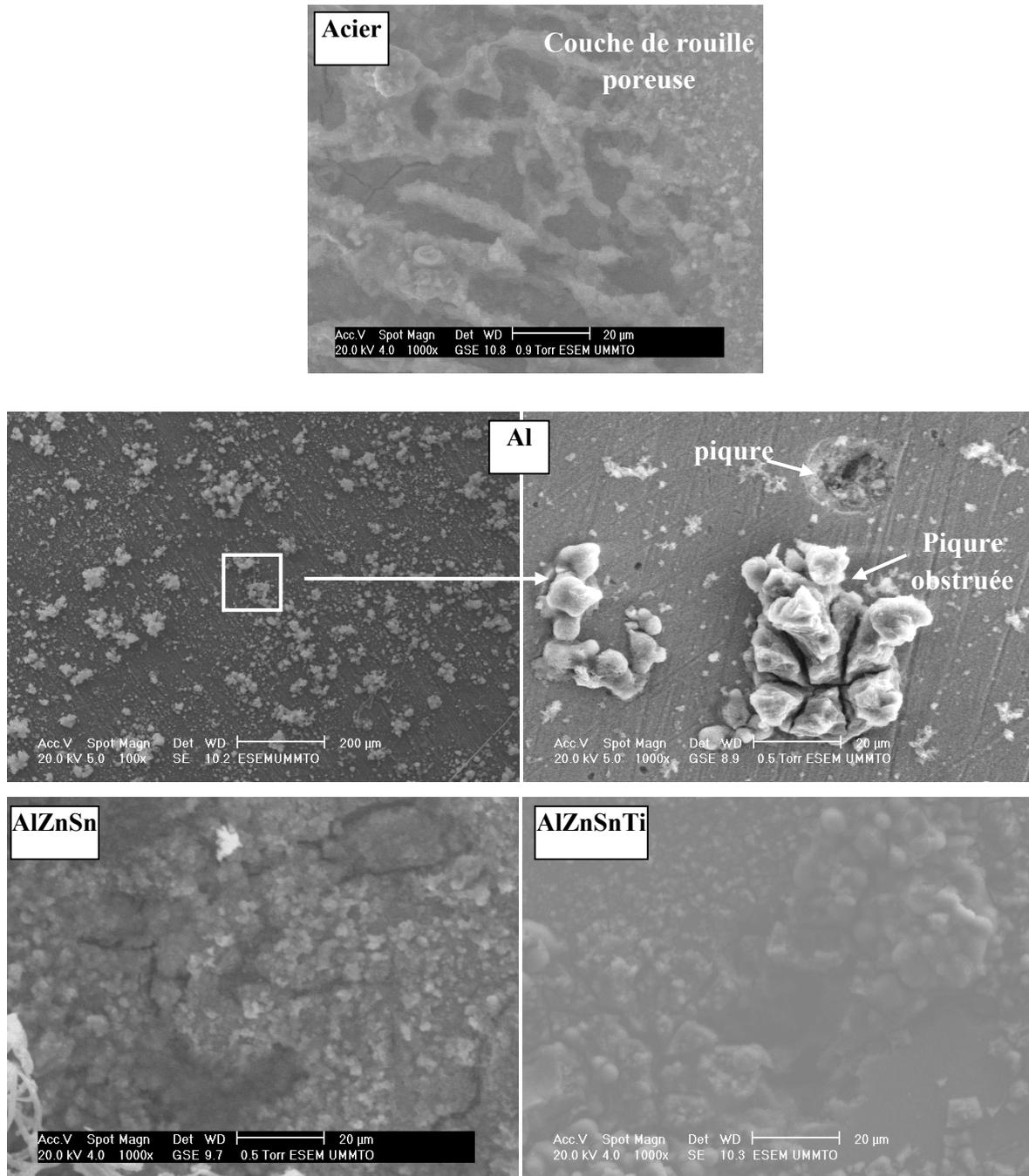
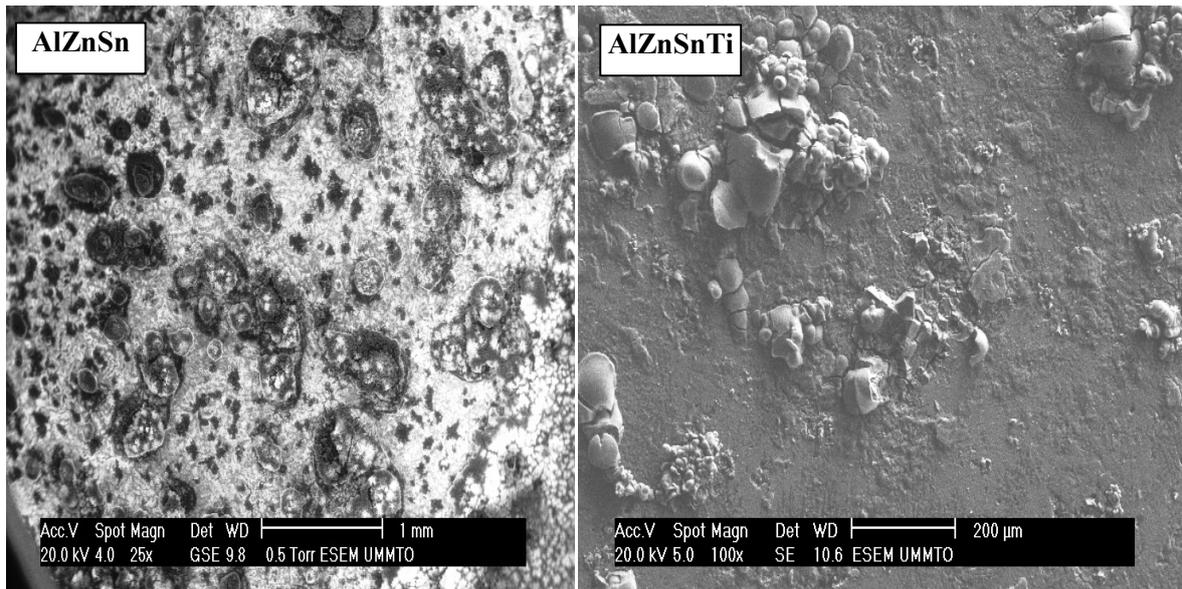


Figure III.12 : Images MEB de Al et de ses alliages après 24 heures d’immersion.

### III.3.3. Microstructure des échantillons après couplage

Les images MEB en Fig. III.13 montrent la corrosion sévère de AlZnSn et une passivation de la surface de AlZnSnTi avec des piqûres obstruées.



**Fig. III.13. : Images MEB de AlZnSn et AlZnSnTi après 15 jours de couplage.**

Sur les images optiques de la Fig. III.14, des échantillons après 15 jours de couplage, on remarque une corrosion plus prononcée de l'anode AlZnSn surtout aux joints de grains, tandis que la surface de AlZnSnTi sa structure après corrosion est plus raffinée, en accord avec les données de la littérature reportée dans le chapitre I.

Pour l'acier couplé à AlZnSn (Fig. III.14), des produits de corrosion blancs issus de la corrosion sévère de l'anode, forment une barrière de protection, tandis que l'acier couplé à AlZnSnTi sa surface est de couleur rouille ce qui indique qu'il est plus exposé à la corrosion, mais reste cependant plus protégé que l'acier couplé à Al ou exposé seul au milieu corrosif (Fig. III.15-16).

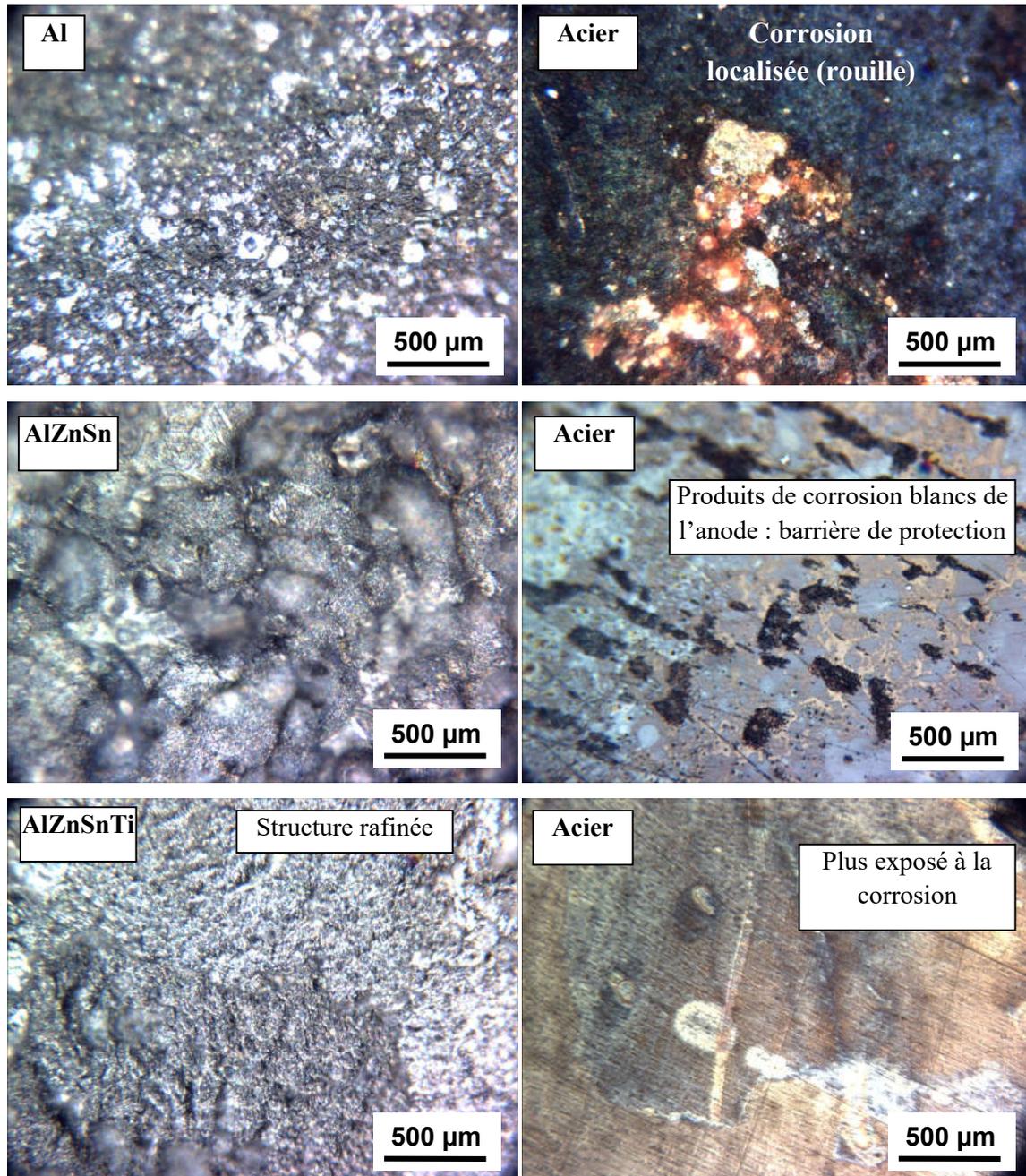


Fig. III.14 : Images optique (50x) des différents couples anode-acier après 15 jours.

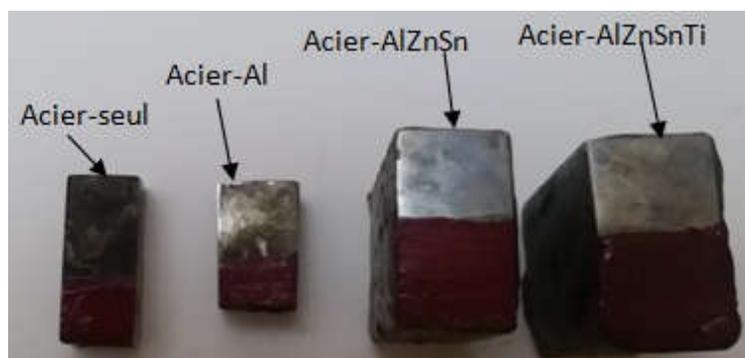


Fig. III.15 : Photographie de l'acier couplé et non couplé après 15 jours d'immersion.

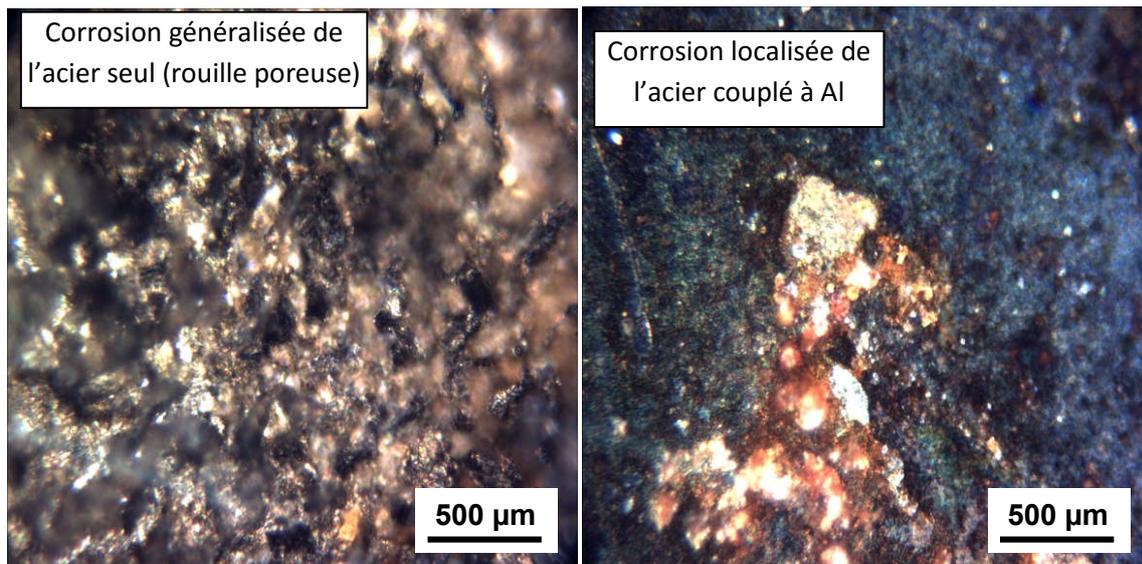


Fig. III.16 : Images optique (50x) de l'acier seul et couplé à Al après 15 jours dans NaCl.

#### III.3.4. Analyses EDS-EDX

Les surfaces polies des alliages AlZnSn et AlZnSnTi ont été balayées durant 1 heure afin de déterminer la composition chimique élémentaire de ces surfaces. Les mappings de 1 heure d'analyse correspondants à AlZnSn et AlZnSnTi, sont présentés en Figs. III.17 et III.20, respectivement. Les spectres EDX présentés en Figs. III.18 et III.21, donnent la composition chimique élémentaire de ces échantillons. Ces analyses indiquent la présence de zones plus riches en Zn et surtout en Sn aux joints de grains, ce résultats est appuyé par l'analyse du spot claire (Fig. III.18). Pour AlZnSnTi, la distribution de Ti est plus homogène et son analyse après 24h de corrosion dans NaCl (Fig. III.22-23) a indiqué un épuisement en élément Sn suite à sa dissolution. Ceci est en accord avec la diminution de l'activation avec l'ajout de Ti rendant l'alliage AlZnSn moins actif.

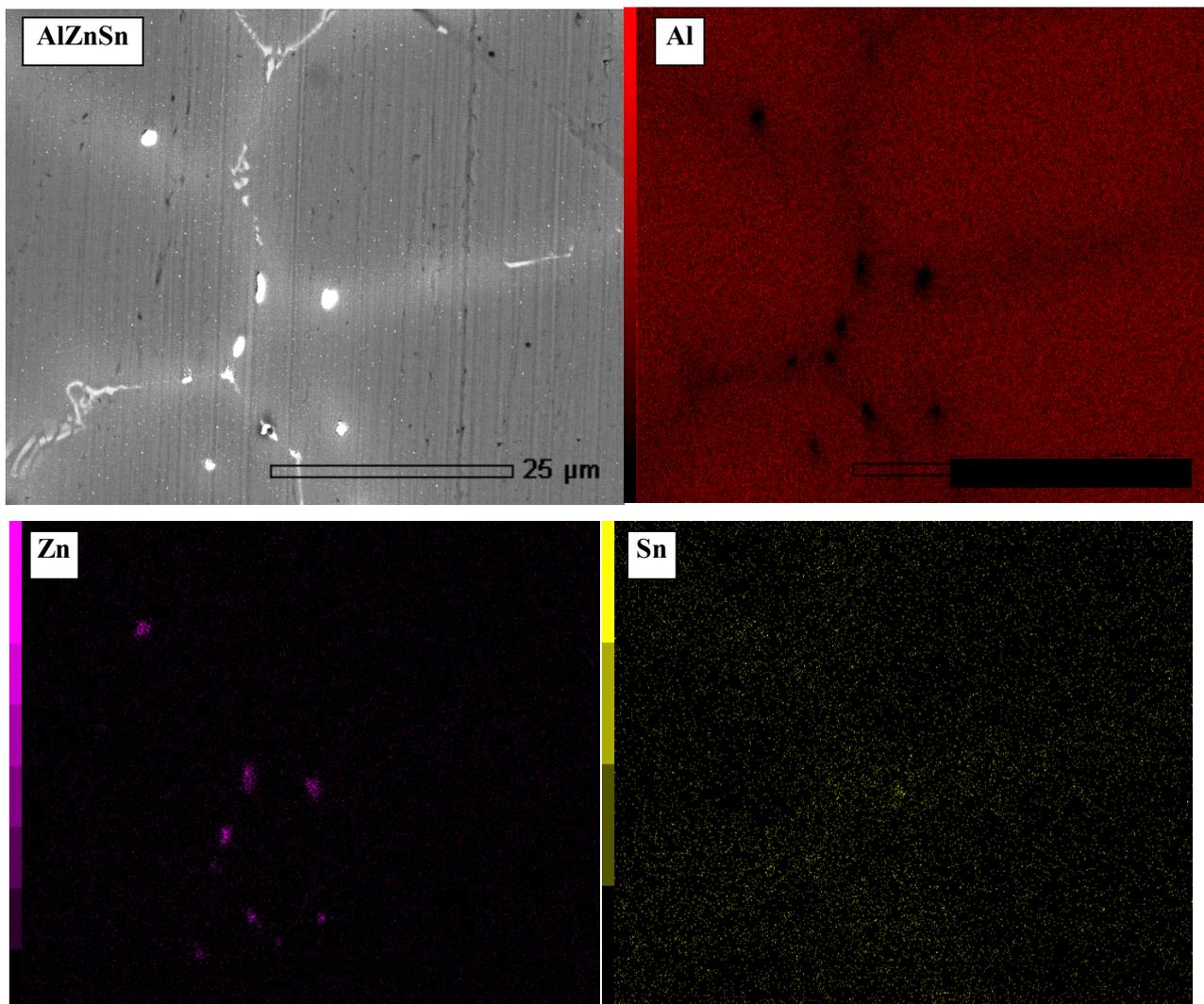
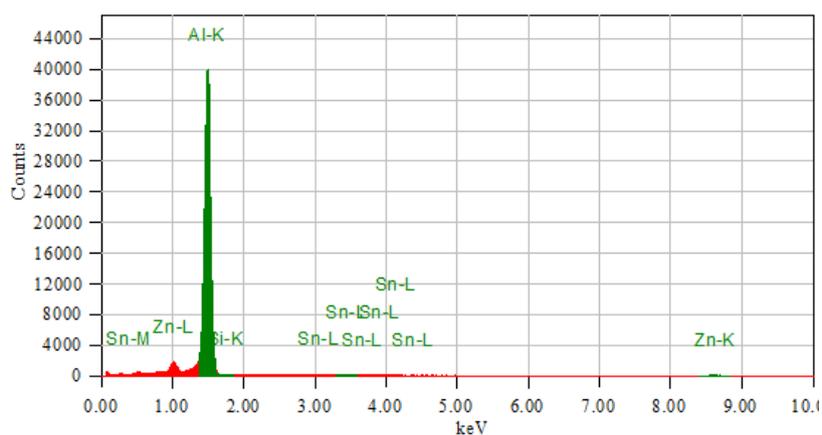
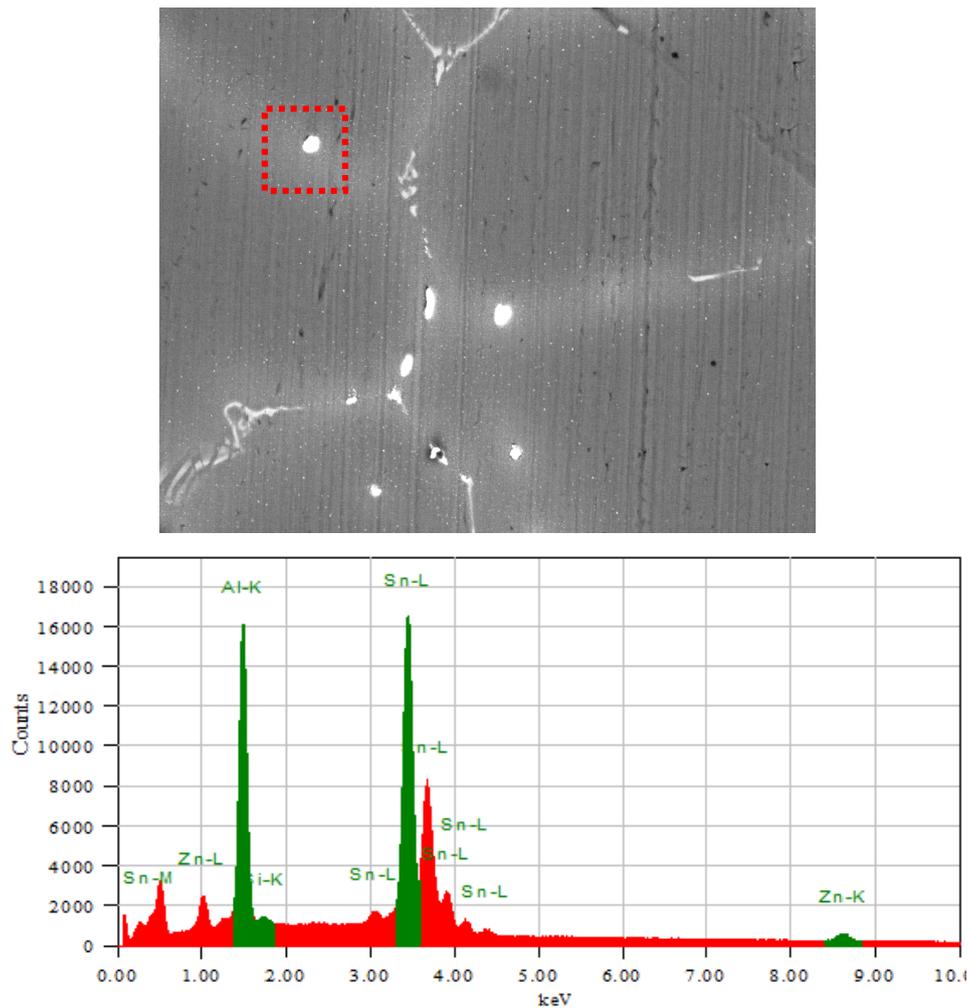


Fig. III.17 : Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.22%Sn polie, mapping correspondant durant 1 heure d'analyse.



Elément	(keV)	Mass %	Error %	Atom %	Compound Mass % cation K
Al K	1.486	91.7	0.23	95.20	91.8954
Zn K	8.630	7.72	5.17	3.35	7.1152
Sn L*	3.442	0.58	1.34	0.09	0.2886
Total		100.00		100.00	

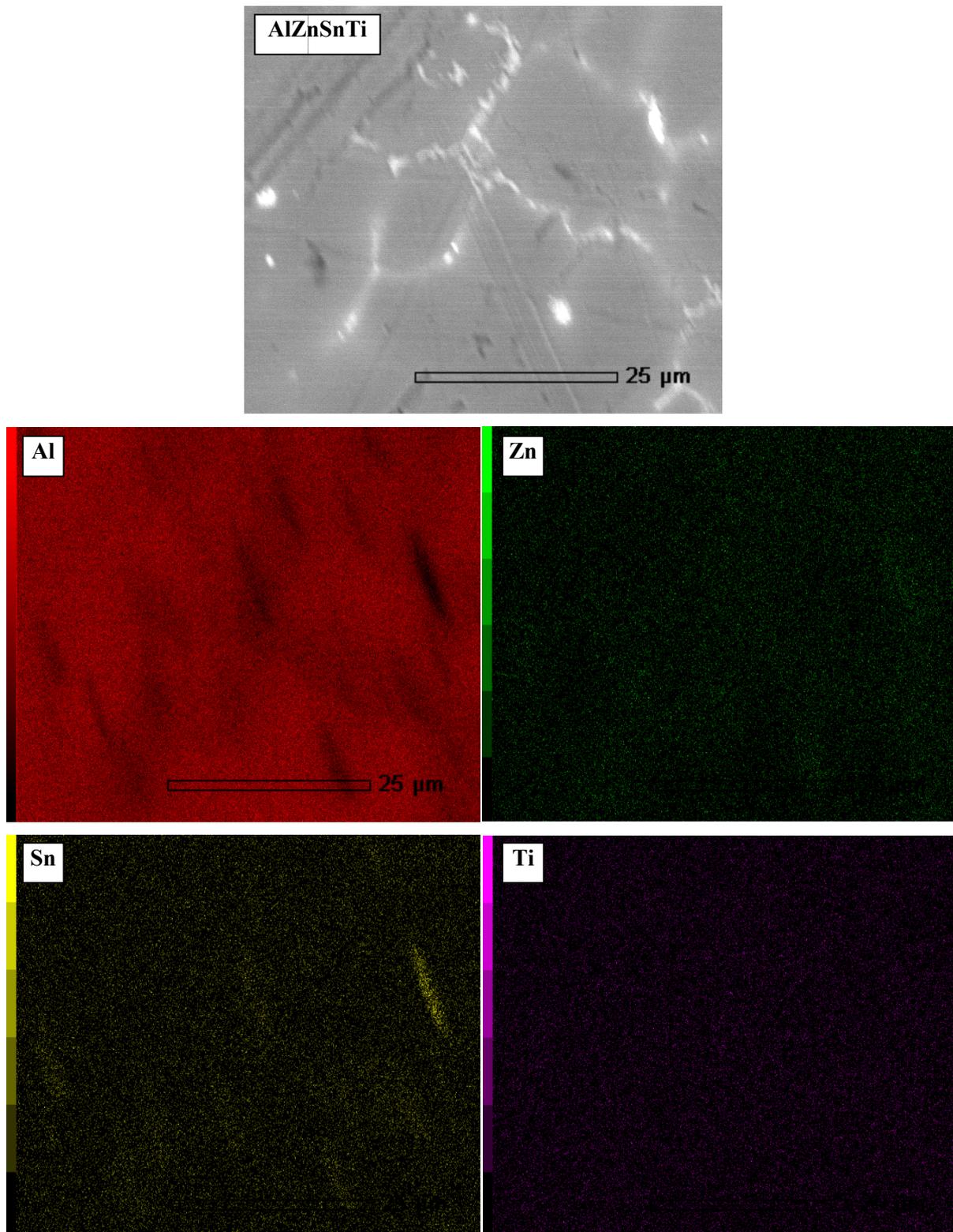
Fig. III.18 : Spectre EDX de la surface de Al5%Zn0.22%Sn polie (1 h de balayage).



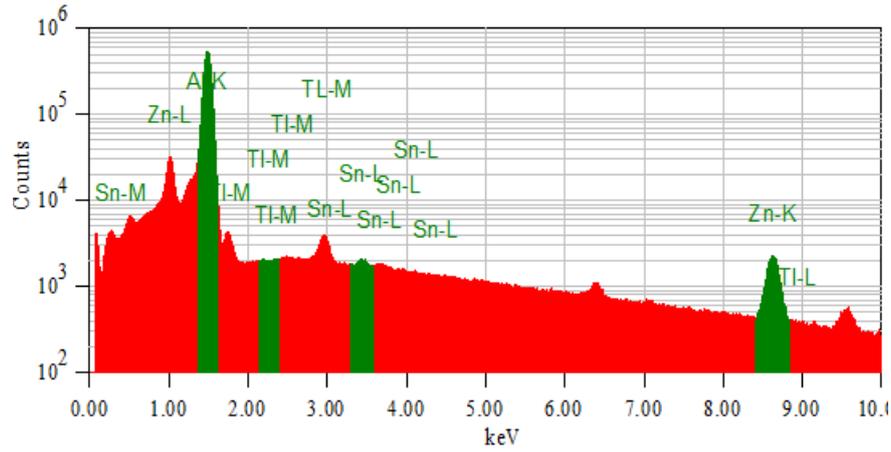
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis. Fitting Coefficient : 0.2028

Elément	(keV)	Mass %	Error %	Atom %	Compound Mass % cation K
Sn L*	3.442	75.60	0.32	45.59	77.9637
Al K	1.486	17.04	0.10	45.42	12.7665
Zn K	8.630	7.39	1.25	8.13	8.9910
<b>Total</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>	

Fig. III.19: Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.22%Sn polie (1 h de balayage) et spectre EDX du spot brillant.



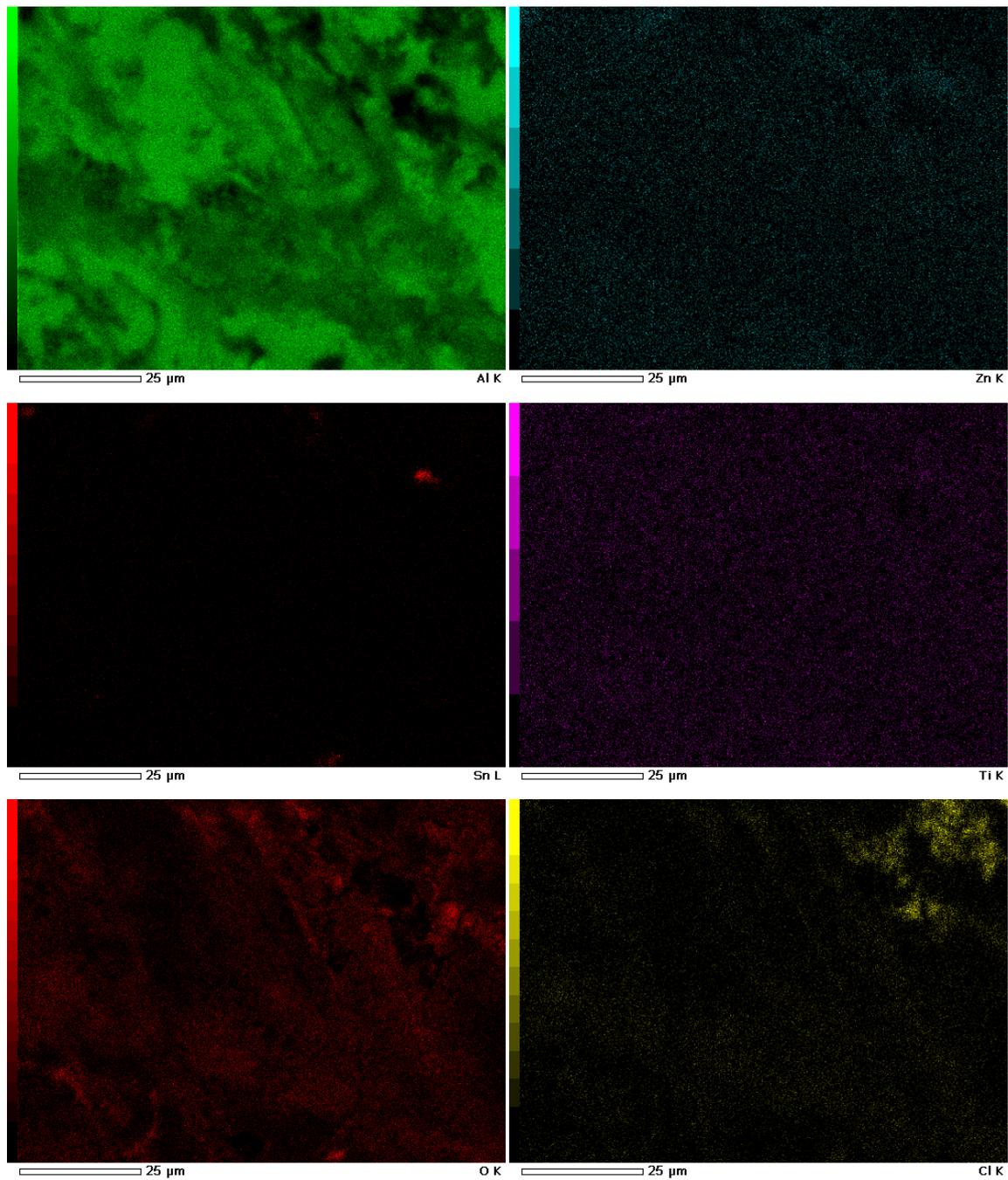
**Fig. III.20 : Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.22%Sn0.05%Ti polie, mapping correspondant à 1 heure d'analyse.**



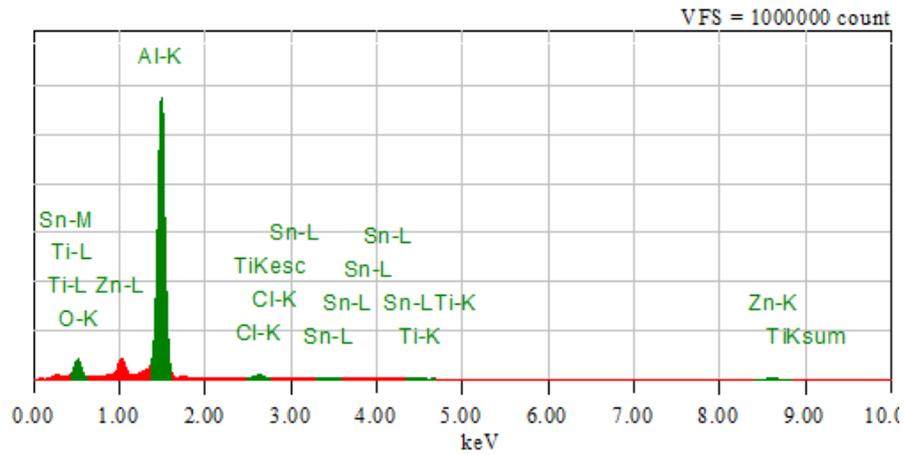
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis. Fitting Coefficient : 0.1406

Elément	(keV)	Mass %	Error %	Atom %	Compound Mass % cation K
Al K	1.486	89.61	0.20	95.58	90.2601
Zn K	8.630	9.70	4.27	4.27	9.2040
Sn L	3.442	0.51	1.11	0.12	0.4033
Ti M	2.267	0.18	1.33	0.03	0.1326
<b>Total</b>		100.00		100.00	

Fig. III.21 : Spectre EDX de la surface de Al5%Zn0.22%Sn0.05%Ti polie.



**Fig. III.22 : Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.22%Sn0.05%Ti après 24 h de corrosion, mapping correspondant à 1 heure d'analyse.**



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis. Fitting Coefficient : 0.1586

Elément	(keV)	Mass %	Error %	Atom %	Compound Mass % cation K
Al K	1.486	74.42	0.17	70.17	73.8031
O K	0.525	16.04	0.34	25.51	17.0170
Zn K	8.630	7.680	3.62	2.99	7.3906
Cl K	2.621	1.84	0.27	1.32	1.7822
Ti M	4.508	0.01	0.50	0.00	0.0070
Sn L					
Total		100.00		100.00	

Fig. III.23 : Spectre EDX de la surface de Al5%Zn0.22%Sn0.05%Ti corrodée.

L'objectif principal de ce mémoire était d'étudier le comportement électrochimique de l'aluminium et de ses alliages Al5Zn0.22Sn et Al5Zn0.22Sn0.05Ti dans une solution à 3% en poids de NaCl et leur utilisation comme anodes sacrificielles dans la protection cathodique de l'acier.

Tous les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques et non électrochimiques, attestent que l'ajout de ZnSn et ZnSnTi à l'aluminium activent sa surface et déplacent son potentiel de corrosion vers des valeurs plus électronégatives, ceci est lié à la fragilisation par ces ajouts, de la couche d'alumine qui se forme instantanément sur l'aluminium dès qu'il est en contact avec la solution de NaCl à 3% en poids.

L'anode la plus active est l'alliage Al5Zn0.22Sn suivie de Al5Zn0.22Sn0.05Ti puis de Al pur. Ce classement a été obtenu à partir des paramètres électrochimiques suivant :

h) les densités de courant de corrosion obtenues par voltampérométrie :

$$i_{corr}(Al5Zn0.22Sn) > i_{corr}(Al5Zn0.22Sn0.05Ti) > i_{corr}(Al)$$

i) les résistances de polarisation obtenues par la loi de Stern et Geary :

$$R_p(Al5Zn0.22Sn) < R_p(Al5Zn0.22Sn0.05Ti) < R_p(Al)$$

j) les résistances de transfert de charge,  $R_{tc}$ , qui évoluent dans le même sens que les valeurs de  $R_p$  et les capacités des doubles couches,  $C_{dc}$ , qui évoluent inversement à  $R_p$ , obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ces résultats sont en accord avec les mesures des densités de courant galvanique de couplage anode-acier, obtenues par la technique ZRA :

$$i_g(Al5Zn0.22Sn - Acier) > i_g(Al5Zn0.22Sn0.05Ti - Acier) > i_g(Al - Acier)$$

L'étude gravimétrique corrobore ces résultats avec une meilleure efficacité de 88.83% de l'anode sacrificielle Al5Zn0.22Sn contre 52.50% pour l'anode Al5Zn0.22Sn0.05Ti et 39.19% pour l'anode Al pur.

L'efficacité de protection de l'acier suit ce résultat avec 99.99% attribué à l'acier couplé avec Al5Zn0.22Sn, contre 99.96% et 99.91% pour l'acier couplé à Al5Zn0.22Sn0.05Ti et Al pur.

L'effet de l'agitation a été observé sur les courbes de polarisation  $E=f(i)$  et a indiqué diminution de la passivation expliquée par l'arrachement des produits à la surface, ce qui rend la surface plus active en déplaçant les potentiels de corrosion vers des valeurs plus négatives et en augmentation les courants de corrosion, en diminuant les résistances de polarisation et en augmentant l'efficacité de ces anodes sacrificielles. L'anode Al5Zn0.22Sn garde sa place de meilleure anode sacrificielle parmi les échantillons étudiés.

L'étude des microstructures des échantillons a révélé que la corrosion est focalisée sur les précipités et les phases intermétalliques (riches en Zn, Sn et Ti), ce qui contribue à la formation de micro piles galvaniques dont ces phases sont l'anode et la matrice de Al constitue la cathode.

Toutes les données électrochimiques et non électrochimiques convergent et montrent que l'anode Al5Zn0.22Sn est l'anode la plus active et la plus efficace pour la protection cathodique de l'acier.

### **Perspectives**

Afin de peaufiner ce travail et en guise de perspectives, nous suggérons de :

- faire une étude microstructurale plus approfondie (diagrammes de phases, analyse DRX...).
- réaliser une analyse des produits de corrosion qui se déposent sur les électrodes et ceux qui restent dans les solutions pour mieux comprendre le phénomène de corrosion des échantillons étudiés.
- faire des couplages avec différents rapports de surfaces et d'allonger la durée du couplage galvanique pour vérifier l'efficacité et la durée de vie de ces anodes.
- abaisser le pourcentage d'ajout du Titane (0.03 à 0.01 %). Son ajout raffine les grains certes, mais sa couche protectrice ( $TiO_2$ ) ne nous a pas permis d'obtenir les résultats escomptés.
- introduire d'autres éléments susceptibles d'activer la surface de l'aluminium tels que : Mg, In, Bi, Ga...et varier les pourcentages d'ajout jusqu'à l'obtention d'une meilleure anode.

## Annexe I

Elément	Réaction d'électrode	Potentiel standard (V/ESH)
Sodium	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 2,712 <b>plus actif</b>
Magnésium	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 2,340
Béryllium	$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 1,700
Aluminium	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	- 1,670
Titane	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-1,630
Manganèse	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 1,050
Zinc	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,762
Chrome	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^-$	- 0,710
Fer	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,440
Cadmium	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,402
Cobalt	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,277
Nickel	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,250
Etain	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,136
Plomb	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$	- 0,126
<b>Hydrogène</b>	<b><math>\text{H} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-</math></b>	<b>0,000 (réf.)</b>
Cuivre	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+ 0,345
Argent	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,800
Platine	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+ 1,200
Or	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$	+ 1,420 <b>plus noble</b>

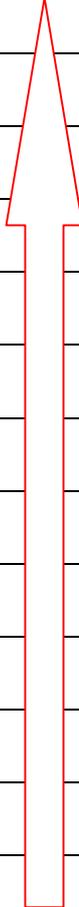
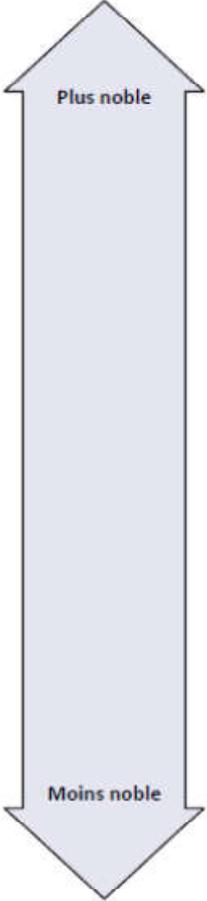


Tableau : Echelle des potentiels standards à 25°C

## Annexe II



Graphite	
Platine	
Or	
Aciers inoxydables fortement alliés	Super austénitique
	Super duplex
Titane	
Alliages nickel-chrome-molybdène	625 ; C—276
Aciers inoxydables faiblement alliés (ex. : 316)	(Passif)
Alliages de nickel de la série 400 et K-500	
Argent	
Bronze au nickel aluminium	
Alliage de cuivre et de nickel (70/30 ; 90/10)	
Aciers inoxydables martensitiques (ex. : 410, 416)	
Bronzes à canon/Bronzes d'étain	
Laiton	
Étain	
Plomb	
Fonte austénitique	
Aciers inoxydables faiblement alliés (ex. : 316)	(Actif)
Fonte	
Acier ordinaire	
Alliages d'aluminium	
Zinc	
Magnésium	

Figure : Série galvanique de différents métaux et alliages immergés dans l'eau de mer

## Annexe III

<b>Durcissement structural</b>	<b>Système</b>	<b>Ajout possible</b>	<b>Série</b>	<b>% en masse</b>	<b>Phase principale</b>
Sans	<b>Al</b>	+ Cu	1000		Al-Fe-Si
	<b>Al-Mn</b>	+ Mg + Cu	3000	0.5-1.5	Al <sub>6</sub> Mn
	<b>Al-Mg</b>	+ Mn + Cr	5000	0.5-5	Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>
	<b>Al-Fe-Si</b>	+ Ni	8000	Si : 0.3-1 Fe : 0.6-2	
Avec	<b>Al-Mg-Si</b>	+ Mn	6000	Mg : 0.5-1.5 Si : 0.5-1.5	Mg <sub>2</sub> Si
	<b>Al-Cu</b>		2000	2-6	Al <sub>2</sub> Cu(Mg)
	<b>Al-Zn-Mg</b>		7000	Zn : 5-7 Mg : 1-2	MgZn <sub>2</sub>
	<b>Al-Zn-Mg-Cu</b>		7000 + Cu		MgZn <sub>2</sub>

Tableau : Familles d'alliage d'aluminium [2]

## Annexe IV

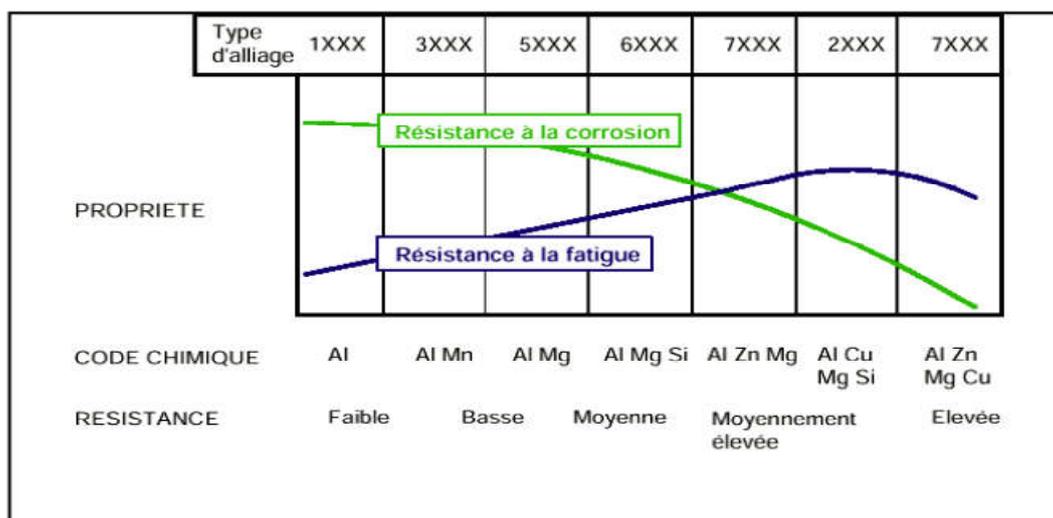
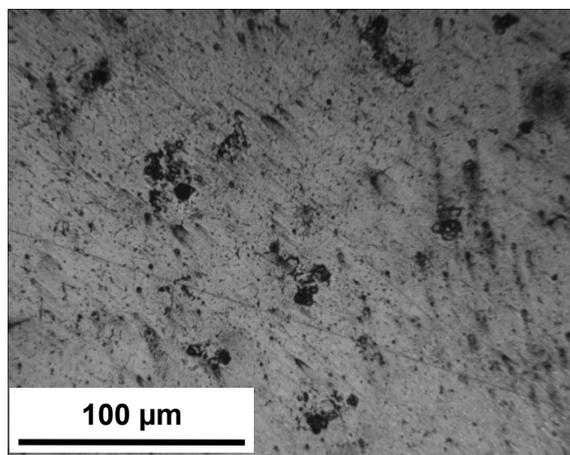


Figure : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [29]

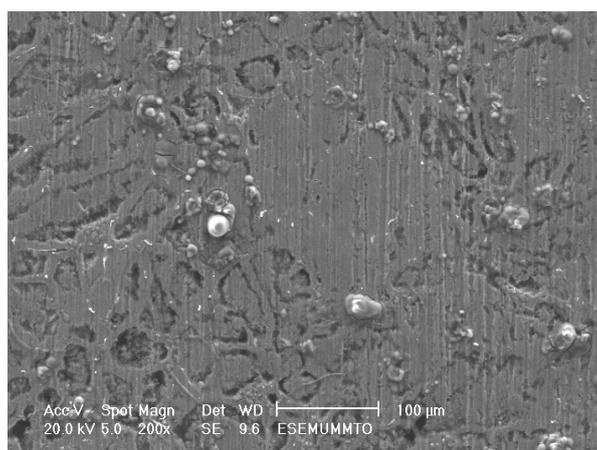
Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	$Al_3Mg_2$ , $Al_8Mg_5$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
1000	Aucun	$Al_3Fe$ , $Al_6Fe$ $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la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

Tableau : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la Corrosion. Formes de corrosion généralement observées [29].

Annexe V



**Figure 1** : Image optique de Al dans NaCl à 3% développant la corrosion par piqûres.



**Figure 2** : Image MEB de l'alliage Al<sub>5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Sn développant la corrosion intergranulaire. [13].

**Références**

---

- [1] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Tome 1, Editeur Gauthier-Villars (1963).
- [2] M. C. Reboul, T. J. Warner, H Mayer, B Barouk, Corrosion Reviews, 15 (1997) 471-496.
- [3 ] Comité des techniciens, la protection cathodique, Guide pratique, Edition Ophrys, Paris (1986).
- [4 ] F. Miomander, S. Sadki, P. Audebert et R. Méalet-Renault, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005.
- [5] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie du minerai au Matériau, Ed, Masson, (1998).
- [6] Registration record of Aluminium Association Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminium Alloys. Te Aluminium Association N. Y. last edition.
- [7] Soriano, Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles, Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne (2012).
- [8] Schéma piqûre Wikipedia.
- [9] M. Reboul, Corrosion des alliages d'aluminium, Les techniques de l'ingénieur, V. COR 325, pp. 1-19]
- [10] M.C. Reboul, P. Meyer. Intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys. Journal de Physique, Colloque C3, 48 (1987) 881-888.
- [11] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Paris : Dunod, (1999) 501.
- [12] AGBM, Anodes.<http://www.agbm.fr>
- [13] S. Khireche, Elaboration et etude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3% en poids de NaCl, Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou (2010).

[14] R.S. Rana, Rajesh Purohit, S. Das, Int. J. Sci. Resea. Pub., 2 (2012) 1-7]

[15] A. Muazu, S. A. Yaro, Effects of Zinc Addition on the Performance of Aluminium as Sacrificial Anode in Seawater, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 10 (2011), 185-198.

[16] M. Jingling, W. Jiuba, L. Xodong, Z. Shengli, Y. Yanfu, Influence of Mg and Ti on the microstructure and electrochemical performance of aluminium alloy sacrificial anodes, Rare Metals, 28 (2009) 187-192.

[17] J-G.He, J-B. Wen, X-D. Li, G-w. Wang, C-H. Xu, Transactions of nonferrous Metals Society of China, 21 (2001) 1580-1586.

[18] R. Geef, Instrumental Methods in Electrochemistry(vol.2). New York, John Wiley & Sons (1985).

[19] American Society for Metals, Metals Handbook, Corrosion, 13 (1990) 234-38, ASM., Metals Park, Ohio.

[20] N. Hackerman, E.S. Snavely, Inhibitors In Corrosion NACE, Houston : NACE International (1984) 127–146.

[21] C. Gabrielli, Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie. Surf. Sci. Spectra, 159 (1991) 24–34.

[22] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes (1993) 553. ISBN 2-88074-245-5.

[23 ] K. Rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouvertes de platine-Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objet archéologiques et synthèses d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) – Université Ibn Tofail, Maroc (2005).

[24 ] E. L. Din-Sttrbu, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobiles pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de Doctorat INSA de Lyon, (2005) PP46-48.

[25] S. Gastaud, Influence de l'état du revêtement hydrocarburé sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2002). N° d'ordre 02 I SAL 009.

[26] L. Lartundu-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2007).

[27] M. Suarez, F. J. Rodriguez, J. Juarez, J. Genesca, Eurocorr'99 Symposium : Marine corrosion, Dechema, Frankfurt (1999)

[28] G. T. Qi, Y. B. Qiu, Y. N. Zhao, Q. Z. Cai, The attack initiation of Al–Zn–In–Sn anode by the segregation concentrating Zn, Sn and In, Mater. Corros. 60 (2009) 206.

[29] 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.

## Résumé :

Les anodes sacrificielles sont largement utilisées dans le milieu maritime pour la protection cathodique des coques des bateaux.

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement électrochimique de l'aluminium et de ses alliages Al5Zn0.22Sn et Al5Zn0.22Sn0.05Ti dans une solution de 3% en poids de NaCl pour une éventuelle utilisation comme anodes sacrificielles pour la protection cathodique. Pour cela différentes méthodes électrochimiques ont été utilisées telles le potentiel à circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique, la méthode ZRA et la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que les méthodes non électrochimiques telles la méthode gravimétrique et l'observation et l'analyse microstructurale.

Les résultats obtenus avec les différentes méthodes montrent que l'ajout de 5%Zn, 0.22%Sn et 0.05%Ti à Al déplace son potentiel vers des valeurs plus électronégatives ce qui rend sa surface plus active avec une augmentation de l'efficacité de la protection cathodique de l'acier au carbone dans l'ordre suivant : Al < Al5Zn0.22Sn0.05Ti < Al5Zn0.22Sn.

**Mots clés :** anode sacrificielle, comportement électrochimique, polarisation potentiodynamique, SIE, activation, efficacité, MEB.

---

## Abstract:

Sacrificial anodes are widely used in the marine environment for the cathodic protection of boat hulls.

The aim of our work is to study the electrochemical behavior of aluminum and its alloys Al5Zn0.22Sn and Al5Zn0.22Sn0.05Ti in a 3 wt.% NaCl solution for possible use as sacrificial anodes for cathodic protection. For this purpose different electrochemical methods have been used such as open circuit potential, potentiodynamic polarization, ZRA method, electrochemical impedance spectroscopy and non-electrochemical methods such as gravimetric methods and microstructural observation and analysis.

The results obtained with the different methods show that the addition of 5%Zn, 0.22%Sn and 0.005%Ti to Al shifts its potential towards more electronegative values, which makes its surface more active with an increase of the cathodic protection efficiency of carbon steel in the following order: Al < Al5Zn0.22Sn0.05Ti < Al5Zn0.22Sn..

**Key words:** sacrificial anode, electrochemical behavior, potentiodynamic polarization, SIE, activation, efficiency, SEM.