

N° d'ordre :02/2014-D / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE**
FACULTE DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du Grade de Docteur

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : M^{me} Siham LAMECHE épouse DJEGHABA

Thème :

**Etude électrochimique des matériaux métalliques utilisés en
protection cathodique d'ouvrage en milieu marin**

Soutenue publiquement, le 05/02 / 2014, devant le jury composé de :

M^{me} F.BALEGROUNE	Professeur,	à l'USTHB	Présidente
M^r. A. BENCHETTARA	Professeur,	à l'USTHB	Directeur de thèse
M^{me} A. LOUAFI	Maître de conférences/A,	à l'ENS-Kouba	Examinatrice
M^r. Y.ADDI	Maître de conférences/A,	à l'USTHB	Examineur
M^r. M. BOUNOUGHAZ	Maître de conférences/A,	à l'UMBB	Examineur

Dédicaces

A ma très chère maman Batoul et mon très cher père Mohamed,

A mon très cher époux Salah Eddine,

A mes merveilleuses filles Ilham et Amina,

A tous mes frères et sœurs,

A ma chère belle mère,

A mon cher beau père,

A toutes mes belles sœurs,

A tous mes beaux frères,

*A tous ceux et celles qui me sont
chers.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie de l'USTHB.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Abdelkader Benchettara, Professeur à la faculté de Chimie / USTHB, mon directeur de thèse. Je le remercie pour son soutien scientifique et pour toutes les connaissances, notamment en électrochimie, qu'il m'a transmises durant la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame le Professeur F. Balegroune pour avoir accepté d'honorer la présidence du jury d'examen.

Je remercie M^{me} A. Louafi, Maître de conférences, à l'ENS-Kouba pour ses conseils et ses encouragements qui m'ont permis de concrétiser ce travail.

Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent à Messieurs M. Bounoughaz et Y.ADDI, Maîtres de conférence respectivement à l'UMBB et à l'USTHB de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je souhaite remercier très sincèrement Madame Kellou Farida, Maître de conférences à l'USTHB qui, grâce à elle j'ai pu acquérir de nombreuses connaissances en corrosion et qui me seront nécessaires par la suite. Au-delà de l'aspect scientifique, je tiens à vous remercier pour votre soutien, votre gentillesse, votre disponibilité, votre écoute et toutes nos discussions si enrichissantes.

Je tiens à remercier particulièrement Madame Djadi Djouida, Maître Assistante à l'USTHB, pour sa disponibilité, ses encouragements et son amabilité.

Un grand merci à Monsieur Emmanuel Aragon, Maître de conférences à l'institut des Sciences de l'ingénieur de Toulon et du Var (France) pour tout ce qu'il a pu m'apporter scientifiquement et pour ses innombrables idées d'expériences. Je tiens également à le remercier pour sa grande disponibilité malgré un emploi du temps très chargé.

Je remercie également Monsieur V. Ji Maître de conférences à l'université Paris 11 (France) pour sa collaboration et son aide dans la réalisation des micrographies MEB.

Je remercie très sincèrement les personnes qui m'ont entourée tout au long de ce travail. Tout d'abord l'équipe Electrochimie-Corrosion:

M^r M.Ferhat, M^{me} S.Belkaïd, M^{me} S.Moussaoui, M^{me} H.Bouchemel, M^{me} D.Guerniche, M^{me} S.Chetouane, M^{me} S.Kaïzra, M^r M.Doulache, M^{elle} F.Smaili, M^{elle} L.Sadioufella, M^{elle} L.Talbi, M^{me} S.Bouhara, M^{elle} N.Ramli, M^r Slimane Maamar, M^r B.Idir, M^r S.Sebian, M^{me} Aouiz Assia, M^r A.Benchettara, puis mes amies louiza, Djahida, Hafida, Mouna, Souhila, Amel.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et que j'aurais omis involontairement de citer, je tiens à m'en excuser et à les remercier de tout coeur.

Enfin, je pense très fort à celui qui a partagé mon quotidien, qui m'a toujours soutenue, qui m'a encouragée: merci pour tout cela Salah. Je pense également à mes adorables filles Ilham et amina qui ont eu à supporter une maman très occupée.

Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I: Bibliographie

I.1. Protection cathodique.....	3
I.1.1. Généralités.....	3
I.1.2. Les différents types de protection cathodique.....	3
I.1.2.2. Protection par anodes sacrificielles.....	4
I.1.2.1. Protection par courant imposé.....	5
I.1.2.3. Avantages des anodes sacrificielles	6
I.1.2.4. Inconvénients des anodes sacrificielles	7
I.2. Généralités sur l'aluminium.....	7
I.2.1. Diagramme de Pourbaix.....	8
I.2.2. Réactions électrochimiques à l'interface Al/H ₂ O.....	10
I.2.3. Films d'oxyde d'aluminium	11
I.2.4. Les impuretés dans l'aluminium.....	12
I.3. Les différents types de corrosion localisée de l'aluminium.....	13
I.3.1. La corrosion galvanique.....	13
I.3.2. La corrosion par piqûres	14
I.3.3. La corrosion intergranulaire.....	15
I.4. Les alliages d'aluminium.....	16
I.4.1. Généralités.....	16
I.4.2. Intérêt des éléments d'alliage.....	16
I.5. Les différents types d'anodes sacrificielles.....	17
I.5.1. Anode de magnésium.....	17
I.5.2. Anode de zinc.....	18
I.5.3. Anode d'aluminium.....	18
I.5.3.1. Anode Al-Zn.....	19
I.5.3.1.a. Activée par l'étain.....	20

I.5.3.1.b. Activée par le bismuth.....	21
I.5.3.1.c. Activée par l'indium.....	21
I.5.3.1.d. Activée par le gallium.....	21
I.5.3.1.e. Activée par des oxydes.....	22
I.5.3.1.f. Activée par les ions en solution.....	22
I.6. Mécanisme d'activation de l'aluminium.....	24
I.7. Diagramme d'équilibre du système Al-Zn.....	24
I.8. Dépassement de l'aluminium.....	25
I.9. Normes de l'anode sacrificielle.....	26
I.10. Conclusion.....	26
Bibliographie.....	28

Chapitre II: Matériaux, conditions et techniques expérimentales

II.1. Introduction.....	31
II.2. Elaboration des alliages à base d'aluminium.....	31
II.3. Matériel et solutions.....	31
II.4. Elaboration des électrodes.....	32
II.5. Morphologie des matériaux avant les essais de corrosion.....	33
II.6. Potentiel d'abandon.....	34
II.7. Mesures de Résistance de polarisation et de polarisation potentiodynamique stationnaires.....	34
II.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	35
II.8.1. Principe de la méthode des impédances	36
II.8.2. Représentation graphique de l'impédance.....	38
II.8.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist.....	39
II.8.3.1. Transfert de charge.....	39
II.8.3.2. Hétérogénéités de surface.....	40
II.8.3.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur finie.....	40
II.8.3.4. Etape d'adsorption.....	41

II.9. Couplage galvanique.....	42
II.10. Essais galvanostatiques.....	42
II.11. Diffraction des rayons X	43
II.12. Analyse et caractérisation des matériaux étudiés.....	44
II.12.1. Microscopie optique.....	44
II.12.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	44
II.13. Analyse Thermique Différentielle.....	45
II.14. Microdureté Vickers.....	46
II.15. Conclusion.....	47
Bibliographie.....	48

Chapitre III: Résultats Expérimentaux

Partie A: Caractérisations

III.A.1. Introduction.....	51
III.A.2. Structure brute de coulée.....	51
III.A.3. Microstructure après homogénéisation thermique	52
III.A.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) de l'aluminium et ses alliages.....	54
III.A.5. Mesure des flux de chaleur.....	55
III.A.6. Mesure de Microdureté Vickers.....	57
III.A.7. Conclusion.....	57

Partie B: Effet du temps d'immersion dans NaCl 3%

III.B.1. Introduction.....	58
III.B.2. Variation du potentiel à l'abandon.....	58

III.B.3. Résistance de polarisation linéaire.....	59
III.B.3.1. Détermination du paramètre électrochimique R_p des différents matériaux.....	60
III.B.4. Caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage.....	62
III.B.5. Polarisation potentiodynamique.....	76
III.B.5.1. Détermination des paramètres électrochimiques de Al et ses alliages.....	78
III.B.5.2. Etat de surface après polarisation.....	79
III.B.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	81
III.B.6.1. Aluminium non allié.....	82
III.B.6.1.a. Interprétation des résultats.....	83
III.B.6.1.b. Circuit électrique équivalent.....	84
III.B.6.2 .Alliage Al-5%Zn.....	85
III.B.6.2.a. Interprétation des résultats.....	86
III.B.6.2.b. Circuit électrique équivalent.....	87
III.B.6.3. Cas de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn.....	88
III.B.6.3.a. Interprétation des résultats.....	89
III.B.6.3.b. Circuit électrique équivalent.....	90
III.B.6.4. Cas de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Bi.....	90
III.B.6.4.a. Interprétation des résultats	92
III.B.6.4.b. Circuit électrique équivalent.....	92
III.B.7.Conclusion.....	93

Partie C: L'effet de température

III.C.1. Introduction.....	94
III.C.2. Courbes de polarisation potentiodynamique.....	94
III.C.2.1. Aluminium non allié.....	94
III.C.2.2. Alliage Al-5%Zn.....	95
III.C.2.3. Alliage Al-5%Zn-0.1%Sn.....	96

III.C.2.4. Détermination des paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique.....	97
III.C.3. Courbes d'impédances.....	99
III.C.3.1. Aluminium non allié.....	99
III.C.3.1.a. Interprétation des résultats	100
III.C.3.1.b. Circuit électrique équivalent.....	101
III.C.3.2. Cas de l'alliage Al-5%Zn.....	101
III.C.3.2.a. Interprétation des résultats	102
III.C.3.2.b. Circuit électrique équivalent.....	103
III.C.3.3. Cas de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn.....	103
III.C.3.3.a. Interprétation des résultats	104
III.C.3.3.b. Circuit électrique équivalent.....	105
III.C.4. Conclusion.....	105
III.C.5. L'énergie d'activation.....	106

Partie D: Estimation de l'efficacité de l'anode sacrificielle

III.D.1.	
Introduction.....	107
III.D.2. Polarisation galvanostatique de la cellule d'Evans.....	107
III.D.3.Caractéristiques pratiques des alliages Ternaires-mesure de Rendement..	110
III.D.4. Morphologie de la corrosion.....	111
Bibliographie.....	113
Conclusions Générale.....	117

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

- I.1. Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.*
- I.2. Protection cathodique par courant imposé.*
- I.3. Diagramme d'équilibre E-pH de Al dans H₂O à 25°C, 10⁻⁶M [Pou63].*
- I.4. Couches et phénomènes d'adsorption sur le film d'oxyde.*
- I.5. Diagramme d'équilibre des phases du binaire Al-Fe d'après Gasior et al. [Gas12].*
- I.6. Mécanisme de corrosion par piquûres des alliages d'aluminium.*
- I.7. Potentiels thermodynamiques d'éléments et potentiels en débit (62 mA.dm⁻²) dans l'eau de mer ASTM-D1141-52 d'alliages d'aluminium [Reb85].*
- I.8. Diagramme d'équilibre de phases du système Al-Zn.*

Chapitre II

- II.1. Schéma du dispositif électrochimique utilisé.*
- II.2. Photographie d'une électrode de travail complètement enrobé.*
- II.3. Schéma d'un système électrochimique linéaire au voisinage de l'équilibre soumis à une tension sinusoïdale.*
- II.4. Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist (a) de l'aluminium immergé dans NaCl à 3%, (b) représentation de Bode du module et de la phase.*
- II.5. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.*
- II.6. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.*
- II.7. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie.*
- II. 8. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.*
- II.9. Photographie du Microscope électronique à balayage SUPRA 40 VP.*
- II.10. Photographie du Microscope électronique à balayage Cambridge.*
- II.11. Photographie de l'appareil Q600 de TA Instrument.*

II.12. Photographie du Microduromètre semi automatique de type Olympus BH2-UMA à pénétration Vickers.

Chapitre III

Partie A

III.A.1. Micrographie MEB (a) et analyse par EDX (b) de Al-5%Zn-0.1%Sn avant homogénéisation.

III.A.2. Micrographie MEB de Aluminium pur (a), Al-5%Zn (b), Al-5%Zn-0.1%Bi (c) et Al-5%Zn-0.1%Sn (d) après homogénéisation.

III.A.3. Spectres de DRX de Al pur, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.1%Bi et Al-5%Zn-0.1%Sn.

III.A.4. Spectres d'ATG de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.1%Bi et Al-5%Zn-0.1%Sn.

III.A.5. Spectres EDX de l'aluminium.

Partie B

III.B.1. Variation du potentiel d'abandon dans NaCl 3 % à 25°C en fonction de la composition de l'alliage.

III.B.2.a. Courbes de polarisation au voisinage de E libre de Al (a), Al-5%Zn (b) Al-5%Zn-0.1%Bi (c) et Al-5%Zn-0.1%Sn (d) dans NaCl 3 % à 25°C.

III.B.2.b. Evolution de E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 25°C.

III.B.2.c. Evolution de R_p de l'aluminium et ses alliages dans NaCl à 3%, en fonction du temps d'immersion.

III.B.3.1. (a) Micrographies MEB de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à 16 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

III.B.3.2. (c) Micrographies MEB de Al-5%Zn-0.1%Bi et (d) Al-5%Zn-0.1%Sn à 16 h, d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

III.B.3.3. (a) Micrographies MEB de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à 48 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

III.B.3.4. (c) Micrographies MEB de Al-5%Zn-0.1%Bi et (d) Al-5%Zn-0.1%Sn à 48 h, d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

III.B.3.5. (a) Micrographies MEB de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à une semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

- III.B.3.6.** (c) Micrographies MEB de Al-5%Zn-0.1%Bi et (d) Al-5%Zn-0.1%Sn à une semaine, d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.4.1.** (a)EDX de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à 16 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.4.2.** (c) EDX de Al5%Zn-0.1%Bi et (d) Al-5%Zn-0.1%Sn à 16 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.4.3.** (a)EDX de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à 48 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.4.4.** (c) EDX de Al5%Zn-0.1%Bi et (d) Al-5%Zn-0.1%Sn à 48 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.4.5.** (a)EDX de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à une semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.4.6.** (c) EDX de Al5%Zn-0.1%Bi et (d) Al-5%Zn-0.1%Sn à une semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.
- III.B.5.** Courbe de polarisation potentiodynamique de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.1%Bi et Al-5%Zn-0.1%Sn immergés pendant 30 minutes dans NaCl 3%.
- III.B.6.** Courbe de polarisation semi-logarithmique de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.1%Bi et Al-5%Zn-0.1%Sn immergés pendant 30 minutes dans NaCl 3%.
- III.B.7.** Micrographies optiques de l'aluminium pur (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0.1%Sn (c) avant et après polarisation dans le milieu NaCl à 3%.
- III.B.8.** Histogramme de E_{corr} et i_{corr} pour 30 minutes d'immersion dans NaCl 3% ;(1) aluminium, (2) Al-5%Zn, (3) Al-5%Zn-0.1%Bi, (4) Al-5%Zn-0.1%Sn.
- III.B.9.** (a) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al (a), tracés à E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.
- III.B.10.** Circuit électrique équivalent au transfert de charge à l'interface Al/NaCl 3%.
- III.B.11.** (b) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al-5%Zn (b), tracés à E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.
- III.B.12.** Schéma du circuit équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn à différents temps d'immersion (a) 1/2h, 1h, 2h (b) 4h, 16 h.
- III.B.13.** (c) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al-5%Zn-0.1%Sn, tracés à E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

III.B.13.a. Effet du temps d'immersion sur la résistance de transfert de charge déduite de la méthode d'impédance électrochimique de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn dans NaCl 3%.

III.B.13.b. Effet du temps d'immersion sur la capacité de la double couche déduite de la méthode d'impédance électrochimique de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn dans NaCl 3%.

III.B.14. Schéma du circuit équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn à différents temps d'immersion (a) $\frac{1}{2}$ h, 1 h, 4 h et 16 h (b) 2 h.

III.B.15. (d) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al-5%Zn-0.1%Bi, tracés à E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

III.B.16. Schéma du circuit équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn-0.1%Bi à différents temps d'immersion.

Partie C

III.C.1. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al(a), immergés dans NaCl 3% à différentes températures.

III.C.2. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al-5%Zn(b), immergés dans NaCl 3% à différentes températures.

III.C.3. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al-5%Zn-0.1%Sn(C), immergés dans NaCl 3% à différentes températures.

III.C.4. Variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la température pour l'aluminium pur et ses alliages.

III.C.5. Courbes de polarisation potentiodynamique, en fonction de la composition de l'électrode, à température constante.

III.C.6 (a) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al(a), tracés à E_{corr} en fonction de la température dans NaCl 3%.

III.C.7. Schéma du circuit équivalent proposé pour l'Aluminium pure à différentes températures.

III.C.8. (b) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al-5%Zn de l'aluminium, tracés à E_{corr} en fonction de la température dans NaCl 3%.

III.C.9. Schéma du circuit équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn à différentes températures.

III.C.10. Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de Al-5%Zn-0.1%Sn (c), tracés à E_{corr} en fonction de la température dans NaCl 3%.

III.C.11. Schéma du circuit équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn à différentes températures (a) 15°C, 25°C, 35°C (b) 45°C.

III.C.12. Droites d'Arrhénius pour l'aluminium, Al-5%Zn et Al-5%Zn-0.1%Sn dans NaCl 3%.

Partie D

III.D.1. Diagramme D'Evans de l'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0.1%Sn (C) couplé à l'acier au carbone; $I_a = 0.01$ mA.

III.D.2. Diagrammes d'Evans de l'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0.1%Sn (C) couplés à l'acier au carbone; $I_a = 0.1$ mA.

III.D.3. Evolution du potentiel de dissolution de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn pendant la première semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

III.D.4. Macrographies des surfaces corrodées après immersion des échantillons durant 15 jours dans NaCl à 3%. (a) alliages Al-5%Zn-0.1%Sn, (b) Al-5%Zn-0.1%Bi.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

I.1. Les principaux alliages d'aluminium [Dav93].

Chapitre II

II.1. Compositions chimiques du réactif de Keller (réactif d'attaque métallographique).

Chapitre III

Partie A

III.A.1. Quantification par l'EDAX de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn après moulage.

III.A.2 Paramètres structuraux issus de la DRX.

III.A.3. Valeurs de la microdureté Vickers de Al pur et ses Alliages.

Partie B

III.B.1. Variation de E_{corr} et de R_p de Al(a), Al-5%Zn (b), Al-5%Zn-0.1%Bi (c) et Al-5%Zn-0.1%Sn (d) immergés dans NaCl 3%, en fonction du temps d'immersion.

III.B.2 Diamètres des piqûres de l'aluminium et ses alliages pour différentes durées d'immersion.

III.B.3. Variation de E_{corr} et de i_{corr} de Al, Al-5%Zn et Al-5%Zn-0.1%Sn immergés dans NaCl 3% pendant 30 minutes.

III.B.4 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'aluminium pur dans NaCl à 3% à différentes temps d'immersion.

III.B.5. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn dans NaCl à 3% à différentes temps d'immersion.

III.B.6. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn dans NaCl à 3% à différents temps d'immersion.

III.B.7. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn-0.1%Bi dans NaCl à 3% à différentes temps d'immersion.

Partie C

III.C.1. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la polarisation potentiodynamique pour l'aluminium et ses alliages dans NaCl à 3% à différentes températures.

III.C.2. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al dans NaCl à 3% à différentes températures.

III.C.3. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn dans NaCl à 3% à différentes températures.

III.C.4. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn dans NaCl à 3% à différentes températures.

Partie D

III.D.1. Paramètres du diagramme d'Evans d'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%-Zn-0.1%Sn (c) ; $I_a = 0.01 \text{ mA}$

III.D.2. Paramètres du diagramme d'Evans d'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%-Zn-0.1%Sn (c) ;
 $I_a = 0.1 \text{ mA}$.

III.D.3. Rendements des alliages ternaires.

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif de cette thèse est l'élaboration, la caractérisation et l'utilisation des alliages d'aluminium, utilisés dans la protection cathodique de l'acier.

L'application de la technique de la protection cathodique a pour but de diminuer le potentiel de polarisation du métal à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative. Le seuil de protection cathodique peut être déterminé thermodynamiquement. Il correspond au seuil d'immunité tel que représenté dans les diagrammes de Pourbaix correspondant à un état à partir duquel la corrosion devient théoriquement impossible [Pour63].

L'aluminium a un potentiel standard de -2.0 V/ECS. Cependant, sa passivation spontanée le recouvre d'une couche d'oxyde isolante et son potentiel en débit n'est que de -0.73 V/ECS [Reb85]. Un certain nombre d'éléments d'addition comme l'étain, le mercure, l'indium ou le bismuth sont dépassivants et permettent d'atteindre des potentiels suffisamment négatifs pour que ces alliages soient utilisés comme anodes sacrificielles. Si les alliages contenant du mercure ont tendance à être délaissés [Alv05], les alliages Al-Zn-In et Al-Zn-Sn sont couramment utilisés pour la protection des plates-formes offshore. Les alliages Al-Zn-Bi sont par contre peu connus. Une étude est donc nécessaire.

La thèse s'articule autour de trois chapitres. Dans le premier, une synthèse bibliographique de l'influence des éléments d'addition sur le comportement électrochimique de l'aluminium est présentée.

Le Chapitre II introduit, dans un premier temps, les conditions opératoires pour réaliser les essais électrochimiques ainsi que la confection des électrodes de même que les principales méthodes électrochimiques mises en œuvre. Un accent particulier sera

mis sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les différentes méthodes d'observations de surface sont citées.

Le troisième chapitre de cette étude est subdivisé en quatre parties A, B, C et D. Dans la partie A, nous avons caractérisé l'aluminium et ses alliages pour voir l'influence des éléments d'additions sur l'aluminium. Dans la partie B, nous avons étudié l'influence du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'aluminium et ses alliages par la méthode de polarisation linéaire (R_p) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Dans la partie C, nous avons étudié l'influence de la température sur la sensibilité du matériau à la corrosion à l'aide de la méthode de polarisation potentiodynamique et de la SIE.

La partie D est consacrée à l'application des anodes sélectionnées par la méthode d'Evans et le calcul de leurs rendements pour une meilleure application.

Une conclusion générale et des perspectives cloent ce travail.

I.1. Protection cathodique

I.1.1. Généralités

Le développement le plus rapide des systèmes de protection cathodique a été effectué aux Etats-Unis d'Amérique afin de répondre aux exigences de l'industrie du pétrole et du gaz naturel. L'objectif était de bénéficier des avantages liés à l'utilisation de tuyaux en acier à parois minces pour la transmission souterraine. Dans ce but, la méthode était bien établie aux Etats-Unis dès 1945. Au Royaume Uni, où des tuyaux basse-pression ont été intensivement utilisés, la protection cathodique a été très peu appliquée jusqu'au début des années 50. L'utilisation croissante de la protection cathodique a résulté du succès de la méthode employée à compter de 1952 pour protéger environ 1000 miles de réseau de carburant-ligne qui avaient été endommagés entre 1940 et 1944. La méthode est maintenant bien établie.

La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Le principe de base est de porter le potentiel d'un métal à un niveau dit d'immunité.

La protection cathodique peut, en principe, être appliquée à n'importe quelle structure métallique en contact avec un électrolyte. Dans la pratique son utilisation principale est de protéger les structures métalliques enterrées dans le sol ou immergées dans l'eau [Bru97, Shi08, Shi07, Jin10, San78, Man84, Kul88].

I.1.2. les différents types de protection cathodique

La transformation d'une surface métallique corrodable en une surface protégée cathodiquement nécessite de ramener le potentiel naturel de celle-ci vers celui de la zone d'immunité. Pour y parvenir, on doit procéder à l'installation d'un système de protection par courant continu dans le même électrolyte. La mise en œuvre d'un tel système requiert l'application de l'un des deux types d'anodes suivants:

1. Anodes galvaniques (sacrificielles) ayant un potentiel plus négatif que le métal à protéger.

2. Anodes branchées à un générateur électrique assurant la protection par courant imposé.

L'utilisation de l'un ou l'autre type d'anode est souvent justifié par les conditions environnementales (résistivité du sol, température, présence de bactéries, etc..) en plus des critères d'ordre économique tels que la conception de design, les spécifications des équipements et le mode d'installation ainsi que la maintenance et la consommation en matière d'énergie.

I.1.2.1. Protection par anodes sacrificielles

Le principe de protection par anodes sacrificielles est basé sur la connexion d'une anode ou une série d'anodes sacrificielles avec la structure à protéger en présence d'un milieu électrolytique conducteur (sol ou eau) comme le montre la figure I.1. La structure se polarise négativement jusqu'à ce qu'elle atteigne un niveau de potentiel suffisant et uniforme qui assure l'immunité de la surface contre l'activité de corrosion. Le courant généré par les anodes sacrificielles du système de protection est la source du processus de polarisation cathodique de la structure métallique.

Au fil des années, l'anode se consomme graduellement selon un principe électrochimique défini par la loi de Faraday qui stipule que la masse consommée d'une matière impliquée dans la réaction d'oxydoréduction est directement proportionnelle à la quantité de courant délivré. Ainsi, le taux de consommation de l'anode dépend de la quantité du courant émis par l'anode, de la taille de l'anode, de sa composition chimique ainsi que de la structure à protéger et de l'environnement. La loi de Faraday est exprimée par la formule suivante :

$$P = (M/nF) * (I_{corr} * t) \quad \text{Eq. I.1}$$

Où :

P : masse de métal dissous;

M : masse molaire du matériau anodique;

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction anodique;

F : le nombre de Faraday;

I_{corr} : intensité du courant de corrosion de l'anode ;

t : temps de consommation de l'anode.

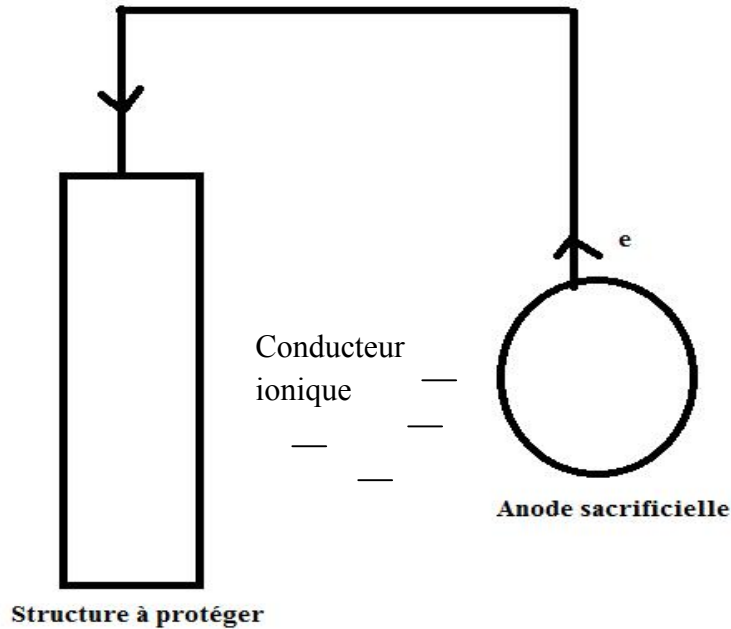


Figure I.1. Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle

La durée de vie d'un système de protection cathodique par anode sacrificielle est limitée par le temps de consommation du matériau anodique et par le courant qu'elle délivre.

I.1.2.2. Protection par courant imposé

Dans certaines situations de protection, les anodes sacrificielles ne peuvent pas délivrer suffisamment de courant pour une protection idéale. Cette situation est souvent rencontrée dans les cas de longues conduites ayant un grand diamètre et de conduites présentant un problème d'isolation. De même, certaines conditions environnementales peuvent parfois être à l'origine de ce genre de problèmes. Devant des circonstances pareilles, les ingénieurs de design favorisent l'application de la protection par courant imposé.

La protection cathodique par courant imposé d'une structure métallique enterrée dans le sol repose principalement sur l'injection d'un courant continu à l'aide d'un générateur de courant. Comme le montre la figure I.2, le circuit d'un système de protection cathodique par courant imposé est constitué des éléments suivants :

- ✓ Une anode déversoir ;
- ✓ Un générateur de courant;
- ✓ Un conducteur électrolytique (sol ou eau);
- ✓ La structure à protéger.

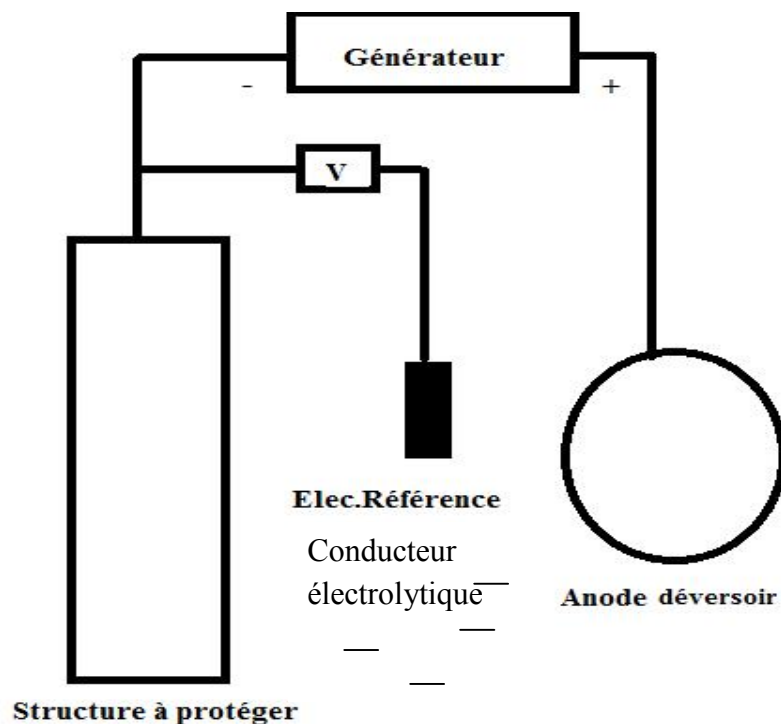


Figure I.2. *Protection cathodique par courant imposé*

I.1.2.3. Avantages des anodes sacrificielles

Les principaux avantages inhérents aux anodes sacrificielles sont les suivants :

- La simplicité de leur installation.
- Leur utilisation ne présente aucun danger électrique.
- Leur installation et leur maintenance ne requiert pas de dépenses considérables.

I.1.2.4. Inconvénients des anodes sacrificielles

Les anodes sacrificielles présentent également des désavantages, parmi lesquels, nous pouvons citer :

- L'utilisation d'un grand nombre d'anodes sacrificielles dans une installation donnée.
- Le remplacement périodique d'anode est essentiel, leur durée de vie étant limitée.

I.2. Généralités sur l'aluminium

La découverte de l'aluminium métallique est attribuée à Humphrey Davy (1778-1829). Avec une consommation annuelle de 25 millions de tonnes, l'aluminium est le deuxième métal généralement utilisé dans le monde après l'acier [Varg04, Rob00].

L'aluminium est un métal très oxydable. Le potentiel normal (par rapport à ENH) du couple Al^{3+}/Al est de $-1,66\text{V}$ [4]. Sa grande réactivité induit la formation spontanée, notamment à l'air, d'un film d'oxyde à sa surface. Ce film est généralement composé de deux couches [Loh93]:

- une couche interne d'oxyde anhydre (Al_2O_3) très compacte et très peu conductrice. Son épaisseur, de l'ordre du nanomètre, dépend de la température.
- une couche externe poreuse se développant en milieu humide et constituée d'oxydes hydratés (bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) ou boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$)), dont l'épaisseur dépend du milieu et du temps d'exposition.

L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable, sa masse volumique de $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$ en fait un des matériaux les plus légers et de ce fait très intéressant. Ainsi, il apparaît utile et nécessaire de développer des alliages d'aluminium ; le choix des éléments d'additions se fait dans le

but d'obtenir l'amélioration de certaines caractéristiques par rapport aux propriétés de l'aluminium pur. Il existe de nombreux domaines d'applications pour ces alliages et de nombreuses nuances ont été développées afin de satisfaire les caractéristiques requises [Var04].

I.2.1. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium

La corrosion est un processus interfacial, entre un métal et son environnement. La corrosion aqueuse met en jeu des réactions hétérogènes entre le métal et l'électrolyte avec lequel il est mis en contact. Il s'agit dans la plupart des cas d'un processus électrochimique. Le potentiel standard de l'aluminium est très électronégatif, il vaut -1.662 V/ENH , il est de ce fait l'un des métaux les plus faciles à oxyder. Au contact d'un environnement oxydant tel que l'air ou l'eau, l'oxyde d'aluminium se forme de manière quasi instantanée. Cet oxyde étant très stable (compact et peu conducteur), il fait de l'aluminium un métal très peu sensible à la corrosion généralisée. Le diagramme de Pourbaix ou diagramme d'équilibre potentiel-pH (figure I.3), fournit des informations sur l'état d'équilibre de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C en fonction du pH et du potentiel.

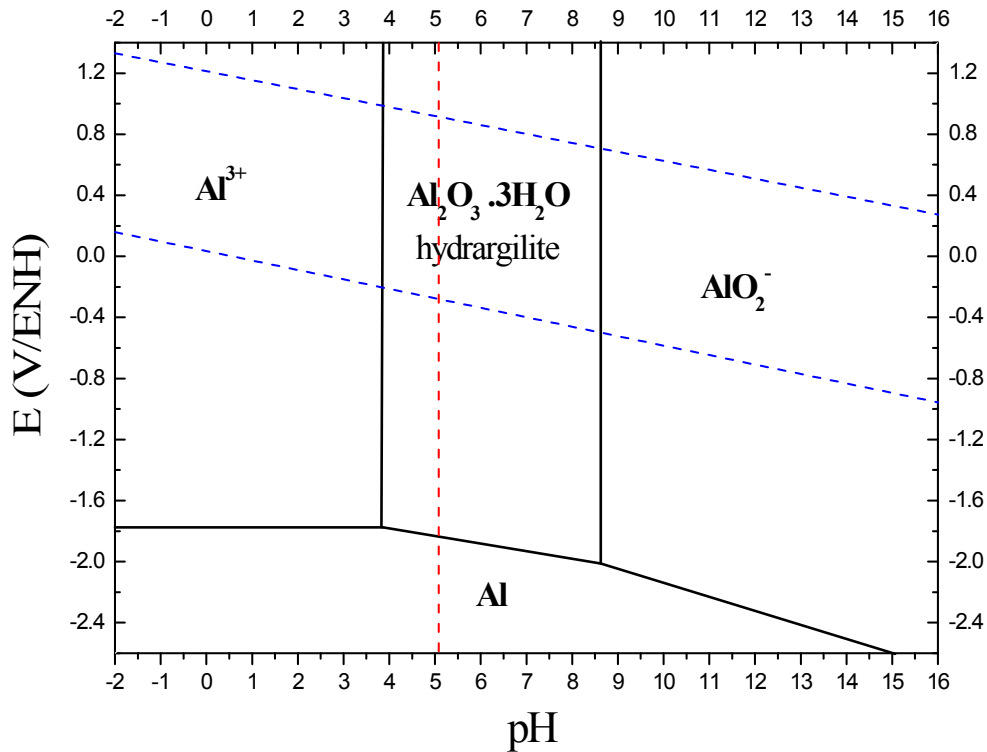


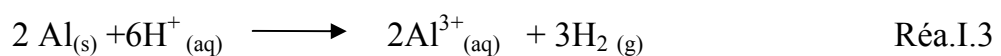
Figure I.3. Diagramme d'équilibre E-pH de Al dans H_2O à $25^\circ C$, $10^{-6} M$ [Pou63]

Le diagramme d'équilibre E-pH, laisse apparaître quatre domaines définissant trois états possibles de l'aluminium dans l'eau pure à $25^\circ C$:

- Un domaine relatif à la corrosion ou dissolution de l'aluminium, correspondant au degré d'oxydation +III, qui est défini pour des valeurs de pH inférieures à 3,9 et supérieures à 8,60. L'importante concentration en H^+ ou en OH^- permet respectivement les réactions électrochimiques (Réa. I.3 et Réa. I.6)

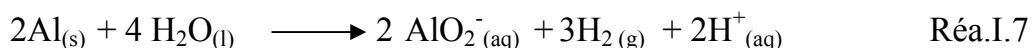
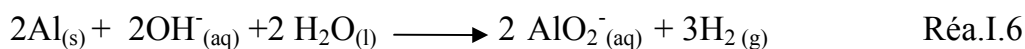
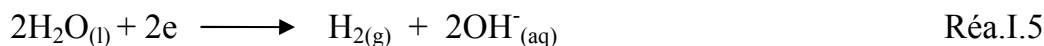
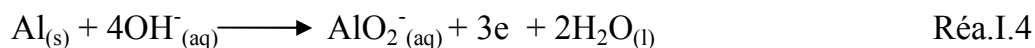
- Corrosion acide :

$pH \leq 3,9$



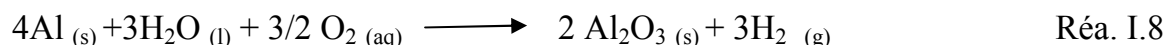
- Corrosion basique :

pH $\geq$ 8,60



- Passivation par l'oxygène dissous :

Comme la concentration en espèces dissoutes est par définition supérieure ou égale à 10^{-6} M, un domaine de passivation compris entre pH 3,9 et 8,60. La formation du film d'oxyde dans ce domaine de pH devient prédominante :



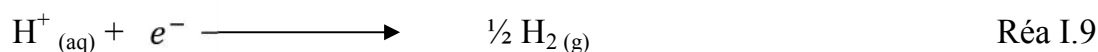
- Un domaine d'immunité relatif à la stabilité de l'aluminium au degré d'oxydation zéro, lequel ne peut être atteint en solution aqueuse. Il correspond aux potentiels très négatifs. La concentration en espèces dissoutes est par définition inférieure à 10^{-6} M.

Les diagrammes de Pourbaix ne tiennent compte que des équilibres thermodynamiques et en aucun cas des aspects cinétiques. Ils ne rendent donc pas compte des vitesses de corrosion.

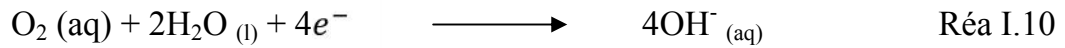
I.2.2. Réactions électrochimiques à l'interface Al/H₂O

En milieu aqueux aéré, deux réactions sont possibles sur les sites cathodiques de l'aluminium.

- En milieu acide, la réduction de H^{+} prédomine.



- En milieu neutre ou faiblement alcalin, la réduction de O_2 prédomine.



A 20° C, sous pression atmosphérique, la solubilité de O₂ dans l'eau est de 1,35.10⁻³ mol/L, elle diminue avec l'augmentation de la température (elle n'est plus que de 0,96.10⁻³ mol/L à 40°C [var04].

I.2.3. Films d'oxyde d'aluminium

L'aluminium est un métal actif qui se recouvre spontanément de son oxyde [Var04]. Cette première couche correspond, comme il est représenté sur la figure I,4, à la couche dite barrière pour ses propriétés peu conductrices (semi-conducteur de gap 3 eV). Il s'agit de la forme native, alumine corundum de formule chimique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, formée à l'air et non hydratée. Une deuxième couche peut donc se former au dessus de la précédente ; elle correspond à une couche d'oxyde hydratée.

L'hydratation par une molécule d'eau correspond à la böhémite (AlOOH). La bayerite et hydrargillite (ou gibbsite), sont trihydratées ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et correspondent aux formes les plus stables en solution aqueuse [Pou63].

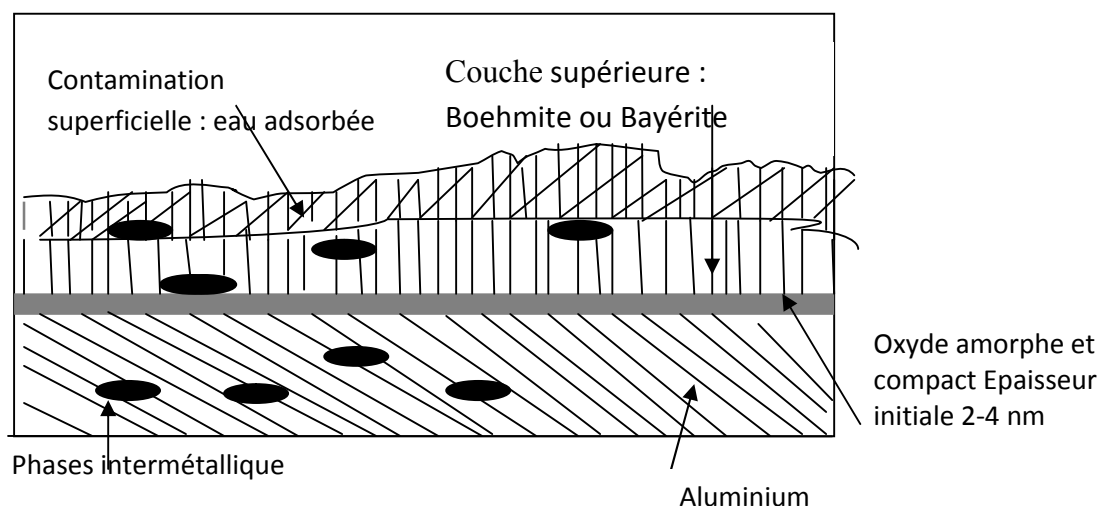


Figure I.4. Couches et phénomènes d'adsorption sur le film d'oxyde

Le comportement électrochimique de l'aluminium est lié à celui de son oxyde et notamment à sa stabilité [Dew96]. Il en est de même pour les alliages d'aluminium, dont le film d'oxyde peut présenter certaines hétérogénéités induites ou non par les éléments d'alliages.

Dans les domaines de pH inférieurs à 3,9 ou supérieurs à 8,60 on parle de corrosion généralisée ou uniforme, qui se caractérise par une perte uniforme d'épaisseur sur toute la surface. En revanche, dans le domaine de pH compris entre ces deux valeurs, dit de passivation, l'expérience montre que l'aluminium et notamment ses alliages peuvent subir une autre forme de corrosion dite « localisée » si le film passif venait à se rompre.

I.2.4. Les impuretés dans l'aluminium

Des éléments sont présents dans l'aluminium sans qu'ils n'aient été ajoutés volontairement. Ce sont les impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium [Mar11, Mon10, Ezu08, Sal99] .

Les deux températures 660°C et 655°C du diagramme de phase Al-Fe (figure. I.5) correspondent aux deux accidents thermiques dans le spectre ATG de l'aluminium (Partie chapitre résultats).

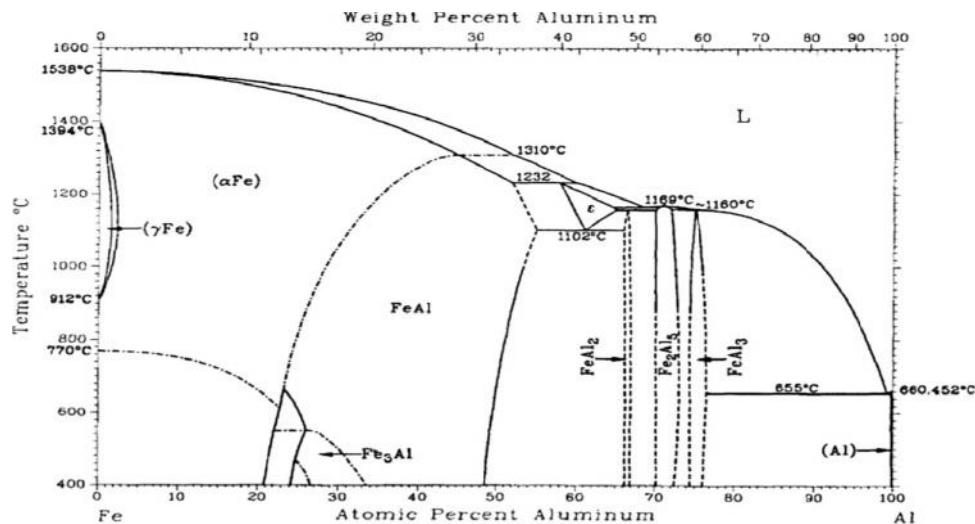


Figure I.5. Diagramme d'équilibre des phases du binaire Al-Fe d'après Gasior et al. [Gas12]

Les anodes sacrificielles étant installées pour assurer un couplage galvanique avec la structure à protéger, qui joue le rôle de cathode, il ne faut donc pas que l'anode s'auto-corrode, se consume sans produire de courant. Pour éviter l'auto-corrosion des anodes, il est nécessaire de maintenir les impuretés cathodiques à un niveau aussi bas que possible. A titre d'exemple, nous donnons ci-après les maximas imposés dans les normes des alliages Al-2%Zn-0,04%Hg et Al-5%Zn-0,02%In, pour les impuretés les plus courantes [Reb85]:

$$\text{Fe} \leq 0,10\% \quad \text{Cu} \leq 0,005\%$$

I.3. Les différents types de corrosion localisée de l'aluminium

La corrosion est dite localisée lorsque les zones cathodiques et anodiques sont physiquement séparées, contrairement à la corrosion généralisée. Elle peut être induite par des hétérogénéités de microstructure du matériau, par certaines espèces agressives présentes dans le milieu électrolytique ou encore par des phénomènes de dépôts ou de confinement de l'électrolyte à la surface du matériau. Sont exposés ici les principaux types de corrosion localisée de l'aluminium.

I.3.1. La corrosion galvanique

C'est un type de corrosion localisée dans la zone de contact entre deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. Ce phénomène, pour survenir, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique). Ceci peut être observé par mise en contact de l'aluminium avec un métal moins électropositif comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou atmosphère humide. C'est aussi le cas, en général, des alliages contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique plus anodique que celui de la matrice d'aluminium. On parle alors de phénomènes de microcouplage

galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée du composant le moins noble du couple, soit l'aluminium.

I.3.2. La corrosion par piqûres

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer). Ce type de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl^- sont adsorbés sur le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire AlCl_4^- . Une partie des piqûres initiées va se propager grâce aux deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ déplace le pH vers des valeurs alcalines. Au fond de la piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace des ions Cl^- vers l'intérieur de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium [Alk95]. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium AlCl_4^- provoque une acidification du fond de piqûre à $\text{pH} < 3$ causant l'auto-propagation de la piqûre. En diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions Al^{3+} vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions H^+ poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. La figure I.6 décrit les mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de corrosion par piqûres dans les alliages d'aluminium.

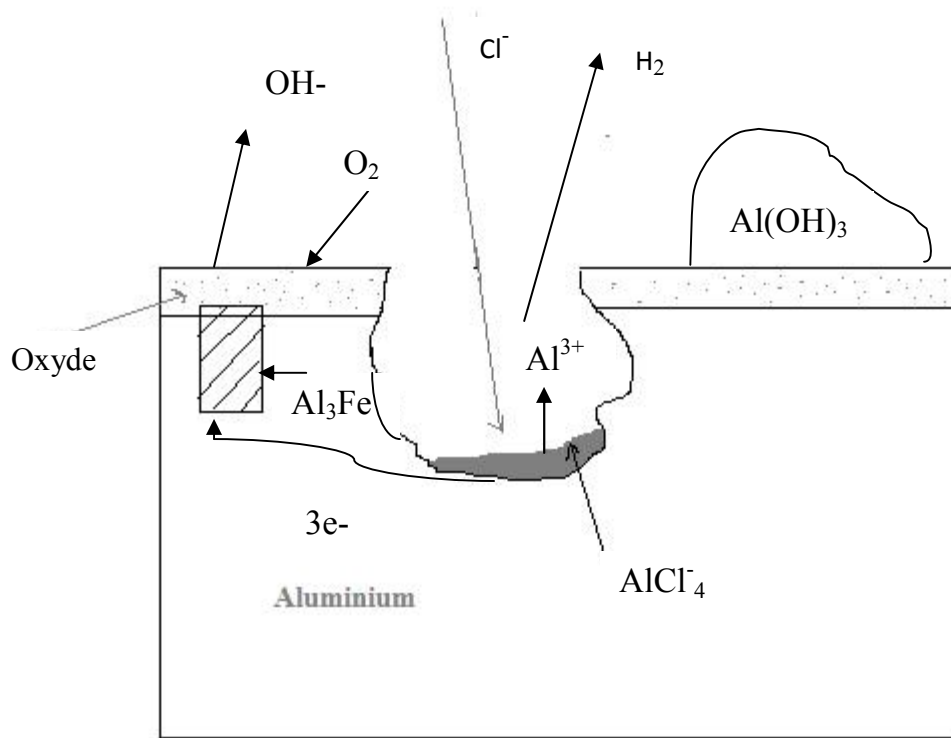


Figure I.6. Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium

I.3.3. La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est un type de corrosion structurale qui se propage dans le métal en consommant les zones associées aux joints de grain. Cette forme de corrosion que l'on rencontre dans différents métaux est de nature électrochimique. Elle résulte de la présence aux joints des grains d'une phase continue et anodique par rapport à l'intérieur des grains. Pour des alliages d'aluminium, deux types de phases anodiques peuvent être rencontrés [Dab94]. Dans le cas des alliages au magnésium (série 5000), le phénomène résulte de la précipitation aux joints de grains d'un film continu de la phase Al_3Mg_2 . Cette phase a un potentiel de - 1,15 V/ECS qui est donc fortement anodique par rapport à l'intérieur des grains (- 0,78 V/ECS). Dans le cas des alliages de la série 2000 par exemple, on ajoute du cuivre à l'aluminium (2 à 6 %). Le cuivre et les autres éléments d'addition (magnésium, silicium) sont mis en solution solide à haute température. Cette solution solide est ensuite trempée ; le traitement de revenu permet d'obtenir une précipitation cohérente avec la matrice, fine et homogène,

qui produit le durcissement structural. Pendant la trempe, si la pièce n'est pas refroidie assez rapidement et/ou pendant les premières minutes de revenu, le cuivre va précipiter d'abord aux joints de grains plus riches en défauts cristallins.

I.4. Les alliages d'aluminium

I.4.1. Généralités

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées. Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliages principal (2000 pour Cu, 3000 pour le Mn, 4000 pour Si, 5000 pour Mg, 6000 pour le Mg et le Si et enfin 7000 pour le Zn) [Var04, Rob00].

Les principaux alliages d'aluminium sont regroupés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. *Les principaux alliages d'aluminium [Van04]*

I.4.2. Intérêt des éléments d'alliage

Matrice	Eléments d'alliage	Les alliages
Al	Zn	Al-Zn-Mg , Al-Zn-Mg-Cu
	Mg	Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Mg
	Cu	Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Si-Cu
	Mn	Al-Mn
	Si	Al-Mg-Si, Al-Si, Al-Si-Cu

La figure I.7 présente deux séries galvaniques : ce sont, en bas, des potentiels théoriques d'éléments calculés à $\text{pH} = 8,2$ (le pH de l'eau de mer) par rapport à l'électrode au calomel saturé. En haut, sont donnés les potentiels en débit de différents alliages d'aluminium. On constate que malgré un potentiel théorique très anodique, au sens galvanique, $-2,0 \text{ V/ECS}$, le potentiel en débit de l'aluminium est seulement de $-0,73 \text{ V/ECS}$.

Ce potentiel n'est pas assez anodique pour protéger l'acier en mer, et pour cette raison, il est nécessaire **d'activer** l'aluminium, en lui ajoutant des éléments d'alliages tels que : Zn, Sn, Id et Hg.

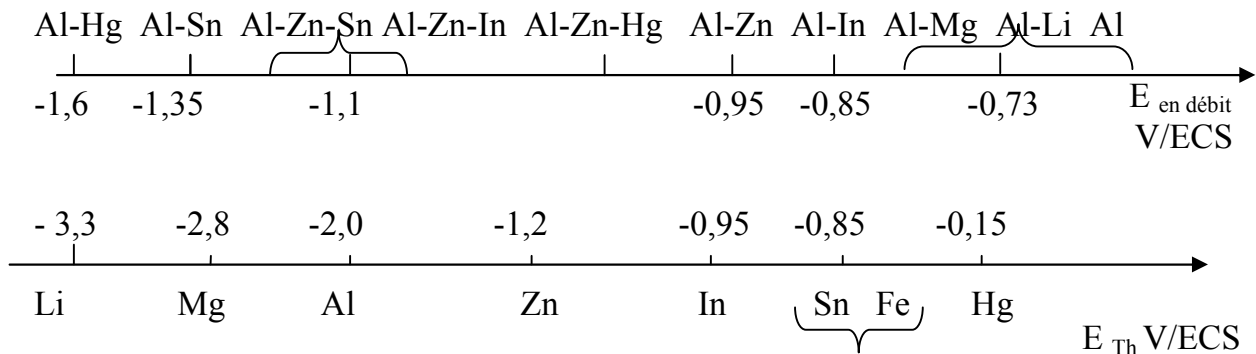


Figure I.7. Potentiels thermodynamiques d'éléments et potentiels en débit (62 mA.dm^{-2}) dans l'eau de mer ASTM-D1141-52 d'alliages d'aluminium [Reb85]

Il est clair, d'après la figure I.7, qu'il n'y a pas de corrélation entre le potentiel en débit des alliages et le potentiel théorique des éléments d'addition.

I.5. Les différents types d'anodes sacrificielles

I.5.1. Anode de magnésium

Elle possède un potentiel de corrosion plus négatif que celui de l'aluminium. Il existe deux types d'anodes à base de magnésium :

-l'un contenant environ 6% d'aluminium, 3% Zinc et donnant un potentiel de l'ordre de $-1,5 \text{ V/(Ag/AgCl)}$.

-l'autre sans zinc, mais avec du magnésium pur et du manganèse, donnant un potentiel de $-1,7 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$.

L'anode de magnésium est utilisée dans la protection de conduites enterrées : protection de conduites offshore sur plusieurs kilomètres à partir de plates-formes.

Les inconvénients de ces anodes :

-Faibles durée de vie.

-Rendement faible en eau de mer.

I.5.2. Anode de zinc

L'anode de zinc est généralement utilisée pour la protection des pipelines. Elle est aussi utilisée pour la protection des structures dans l'eau de mer où la résistivité est supérieure à $1000 \Omega \text{ cm}$. L'anode de zinc a une application limitée et elle ne peut être utilisée pour protéger les structures quand la température est élevée. Une pureté de zinc (99,99%) est essentielle pour la performance de l'anode.

I.5.3. Anode d'aluminium

Les anodes en aluminium pur, conçues pour la protection de l'acier en mer, ne sont pas assez anodiques pour protéger l'acier dans l'eau douce froide et dans le sol [Reb83].

Pour la protection d'une structure de 36 000 T en acier pour laquelle il est prévu, pour 20 ans, 700 T d'anode en aluminium, il en aurait fallu le double en magnésium et le triple en zinc.

Cette anode est devenue populaire par comparaison à celle du magnésium [Del11, Wei11] pour :

- Son faible courant.
- Sa longue durée de vie.
- Sa capacité d'énergie élevée.

- Son faible poids.

Cette anode n'est pas seulement utilisée pour la protection des structures limitées en poids comme les sous marins mais aussi dans toutes les structures incluant les plateformes off shores et bateaux [Shi05, Sin06, Bon77, Alv05, Man84].

L'application de l'aluminium allié comme anode sacrificielle pour la protection cathodique des structures en acier est étudiée depuis 1960 [Shi05, Shi03].

Pour activer la surface de l'aluminium, ce dernier est souvent allié à de petites quantités d'éléments Hg, Sn, In, Zn, Cd, Bi, Mg [Shi07, Sin06, Val77, Ven97, Bre00].

I.5.3.1. Anode Al-Zn

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer l'influence de l'élément activateur Zn sur la dissolution de l'aluminium dans le milieu chloruré [Mun01, Jin10, Sal99, sha01, Sin06]. Le zinc est le premier élément d'alliage additionné à l'aluminium. Il a été utilisé comme anode sacrificielle depuis 1955 pour la protection cathodique des coques de bateaux et plateformes dans l'eau de mer [Pon68].

Le zinc a un effet de propagation et repassivation de piqûres métastables dans l'alliage Al-Zn [Shi07]. La présence du zinc dans l'alliage Al-Zn-In facilite l'enrichissement de la surface en indium, et assure l'adsorption des ions chlorures qui maintient l'état actif de la matrice aluminium. Une quantité importante de zinc influe sur la stabilité des piqûres mais, à l'inverse, une moindre quantité induit une faible activation de l'aluminium. Muller and Galvele [Mul77] ont reporté que l'addition de 5% de zinc active fortement l'aluminium sans aucune formation substantielle de piqûre.

L'ajout de 5 % Zn à l'aluminium est la concentration optimale qui conduit à une forte amélioration des propriétés métallurgiques et électrochimiques de l'alliage par la formation de la phase β [shi07].

Il existe plusieurs éléments qui renforcent l'activation de l'anode sacrificielle

Al-Zn, parmi eux nous citons : l'étain, le bismuth, l'indium, le gallium et les oxydes tels que RuO_2 , IrO_2 et ZnO [Shi07, Shi03, Shi07a].

I.5.3.1.a. Activée par l'étain

Cette anode a été développée par plusieurs chercheurs [Gur05, Jun11]. Elle est utilisée pour la protection de coques de bateaux, sa composition est (Al-5 % Zn-0,12 Sn), son efficacité est de 70 %. La performance de cette électrode est attribuée au fait que l'étain réduit la résistance du film d'oxyde de l'alliage Al-Sn. Cependant, cette anode exige un traitement thermique contrôlé pour atteindre sa performance et sa meilleure efficacité.

Gurrappa et al. [Gur05] ont évité le traitement de chaleur coûteux par addition de petite quantité de bismuth à l'alliage (Al-5 % Zn-0,25% Sn). L'effet du bismuth aide à dilater la matrice de l'aluminium, de cette façon la solubilité de l'étain augmente dans l'alliage d'aluminium.

S. Gudic et al. [Gud05] ont montré que la présence de l'étain dans l'alliage accélère la dissolution anodique de l'aluminium quand il est présent dans la solution solide. Plusieurs investigations [Shi05, Jun11] ont reporté que la concentration de 0,15% en étain et bismuth reste une concentration optimale pour l'activation de l'alliage en aluminium.

Une étude similaire a été conduite par Ponchel [Pon68], dans laquelle il étudie l'effet de la teneur en étain sur le courant de capacité de l'alliage Al-6%Zn dans l'eau de mer. Il a montré que la forte valeur de courant de capacité est obtenue pour des teneurs en étain entre 0,07 et 0,15%. Dans une autre étude, dans un milieu chlorure, il a été montré que le potentiel à circuit ouvert (OCP) se déplace vers des valeurs plus négatives par ajout de 0,1% de Sn à l'alliage Al-6%Zn. Des teneurs plus élevées d'étain n'ont montré aucune autre amélioration. Hine et All [Hin64] ont obtenu une courbe similaire par ajout de Sn à l'alliage d'aluminium de pureté de 99,5%.

I.5.3.1.b. Activée par le bismuth

Gurrappa [Gur05] a rapporté que l'addition de 0,005-1,0 % de bismuth à l'alliage Al-Zn augmente l'efficacité de 65 à 71 %. Dans l'eau de mer, l'efficacité de l'anode (Al-5 % Zn-0,2% Bi) atteint 83 % par addition de 2 % Mg.

I.5.3.1.c. Activé par l'indium

L'activation d'une anode en aluminium par l'indium a été examinée par plusieurs chercheurs [Mun02, Sin06, Zaz08, Reb83, Wei11]. En effet, une fois que l'ion indium est dissous, il est immédiatement réduit sur des sites localisés en favorisant l'activation de l'aluminium [Gur05].

Munoz et al [Mun02] ont étudié la corrosion de l'alliage Al-Zn-In dans une solution chlorurée, ils ont montré que la présence de l'indium sur la surface de l'aluminium favorise l'adsorption des chlorures.

L'effet du lanthane sur le comportement électrochimique et microstructural de l'anode sacrificielle Al-Zn-In a été étudié par Jingling et al [Jin09]. Les résultats ont montré que les propriétés électrochimiques optimales sont obtenues pour l'alliage Al-5%Zn-0,03%In-1Mg-0,05%Ti-0,5La. Les propriétés électrochimiques excellentes de cet alliage sont attribuées aux fins grains et joints de grains contenant de fins précipités Al_2LaZn_2 .

I.5.3.1.d. Activée par le gallium

L'influence de l'élément gallium sur le comportement électrochimique de l'alliage Al-Zn-Ga dans une solution d'acide chlorhydrique et acétique a été entreprise par Flamini et al [Flam12]. La présence du gallium avec des concentrations supérieures à 2,5 % masse déplace le potentiel à circuit ouvert de l'alliage vers des potentiels plus négatifs.

I.5.3.1.e. Activée par des oxydes

L'alliage Al-5%Zn revêtu d'une concentration optimale de RuO_2 présente d'excellentes performances galvaniques lorsqu'il est couplé à une cathode en acier et dans une solution de NaCl à 3 % [Shi07].

Shibli et al [Shi03] ont étudié l'activation de l'alliage Al-5%Zn par IrO_2 . La couche d' IrO_2 est fabriquée sur l'anode par décomposition thermique de IrCl_3 en présence d'air. L'anode possède une bonne surface d'interaction, une faible résistivité. Elle montre aussi une performance galvanique sous différentes conditions expérimentales dans la solution NaCl à 3% quand elle est utilisée pour protéger l'acier.

Shibli et al [Shi07a] montrèrent que non seulement ZnO renforce l'alliage Al-5%Zn et améliore les caractéristiques métallurgiques mais il active fortement l'anode sacrificielle.

I.5.3.1.f. Activée par les ions en solution

L'effet des ions gallium sur le comportement électrochimique de l'aluminium et ses alliages Al-Sn, Al-Zn et Al-Zn-Sn dans la solution chlorurée a été étudié par El Shayeb et al. [Sha01]. Ils ont trouvé que l'addition des ions Ga^{3+} dans l'électrolyte provoque l'activation de l'aluminium. Cette activation est attribuée à la déposition du gallium sur la surface de l'électrode qui augmente fortement l'adsorption des ions Cl^- à potentiel plus électronégatif. D'autre part, les ions Ga^{3+} n'ont pas d'influence sur la dissolution des autres alliages Al-Sn, Al-Zn et Al-Zn-Sn dans NaCl 0,6 M, cependant, l'effet d'activation apparaît seulement durant les mesures de polarisation dans la solution contenant Ga^{3+} . Bohnstedt préconise l'addition de Ga^{3+} pour accélérer la dissolution anodique de l'aluminium dans la potasse (KOH) [Boh80].

Shayeb et al. [Sha01a] ont porté aussi leur intérêt sur l'effet des ions Sn^{2+} contenus dans une solution de NaCl 0,6 M sur le comportement électrochimique de Al et de ses alliages Al-Sn, Al-Zn et Al-Zn-Sn. Ils ont remarqué que les ions Sn^{2+} n'ont pas activé la dissolution de Al et de l'alliage Al-Sn. Ce phénomène a été attribué à la

difficulté qu'à l'étain à diffuser dans la couche diffusent dans le sein de la couche d'oxyde en y créant des défauts. Par contre, l'addition de certaines quantités d'ions Sn^{2+} conduit à l'activation des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn. La présence du zinc, en tant qu'élément d'alliage, facilite la diffusion du dépôt de Sn vers la couche superficielle, qui induit une activation de l'alliage.

Pour rechercher si les cations métalliques provenant de Sn et Zn interviennent dans le processus de dépassivation de l'alliage Al-0,01%Zn, Gimenez a introduit des chlorures métalliques SnCl_4 , SnCl_2 et ZnCl_2 dans NaCl à 3% [Gim82], il a montré que l'ion Sn^{4+} provoque un déplacement du potentiel vers les valeurs les plus négatives ; Sn^{2+} et Zn^{2+} précipitent sous forme d'hydroxydes $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$, et n'affectent pas le potentiel de l'alliage.

L'activation de l'aluminium par des ions d'indium fait l'objet d'une étude réalisée par Saidman et al. [Sai97] dans une solution chlorurée. Le processus d'activation (dissolution à potentiel plus électronégatif que l'aluminium) dépend de la quantité déposée de In sur la surface de l'aluminium. Cette réaction dépend aussi du potentiel, de la concentration de In^{3+} , de Cl^- et du pH.

Bessone et al. [Bes05] ont essayé de comprendre le mécanisme d'activation de l'alliage Al-4%Zn en présence de In^{3+} dans les milieux chlorhydrique et acétique. Ils ont trouvé qu'en milieu chloruré, la dissolution prend place à un potentiel plus négatif (-1,5 V/SCE).

Venugopal et al. [Ven97] ont également étudié le mécanisme d'activation de l'aluminium par l'indium et le Zinc dans NaCl à 3 %.

L'étude du comportement électrochimique de l'aluminium activé par le gallium dans un électrolyte aqueux a été envisagée par Breslin et al [Bre92]. L'enrichissement de la surface de l'aluminium par le gallium a pour effet d'activer le substrat d'aluminium. L'activation complète est atteinte seulement si une certaine quantité de gallium est présente dans la solution solide.

I.6. Mécanisme d'activation de l'aluminium

L'activation de l'anode d'aluminium par des éléments d'addition peut être résumée par un mécanisme réactionnel qui se déroule en deux étapes :

L'aluminium et les éléments d'alliage dans la solution solide de l'aluminium s'oxydent, produisant des cations dans l'électrolyte ($M = \text{Zn}, \text{Sn}$ ou In).



(x et y dépendent de la composition de la solution solide)

Les cations produits durant la 1^{ère} étape se redéposent sur la surface d'aluminium selon la réaction d'échange électrochimique.



Ce mécanisme est autocatalytique, parce que l'aluminium est activé par des cations qui sont eux-mêmes produits sur les points où les sites anodiques sont dissous.

I.7. Diagramme d'équilibre du système Al-Zn

Le diagramme d'équilibre de phases du système Al-Zn est présenté sur la figure I.8. Il est relativement simple [Sal99, Oka92]. Ce diagramme montre principalement deux solutions solides α et β , où la solution α englobe aussi une autre phase α' .

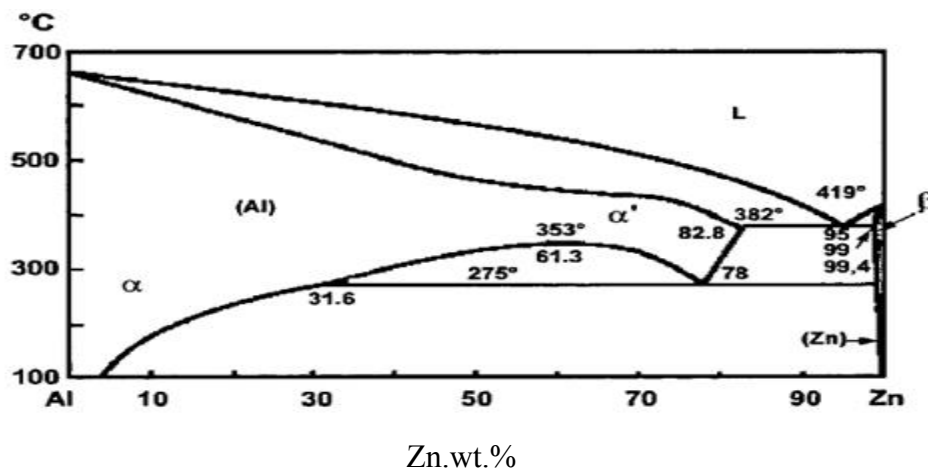


Figure.I.8. Diagramme d'équilibre de phases du système Al-Zn

En examinant le diagramme de la figure I.8, une large gamme de composition est donnée par l'alliage à deux phases ($\alpha+\beta$). Pour des faibles teneurs en Zn contenu dans l'alliage ($\leq 5\%$ wt de Zn) une seule phase α prévaut et pour une teneur en Zn supérieur ($> 5\%$ wt) la phase β est présente également.

I.8. Dépassement de l'aluminium

Il est admis depuis de longues années que de tous les anions, ce sont les chlorures qui ont le plus grand pouvoir de pénétration au sein du film d'oxyde naturel. Ceci est attribué à leur petite taille mais également à leur grande mobilité [Var04].

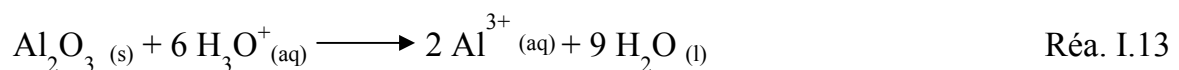
La présence des ions chlorures dans la solution est essentielle pour rendre l'aluminium actif [Car92, Al95].

Il semblerait que pour des teneurs élevées en ions chlorures dans la solution, le rapport de la quantité d'ions chlorures à celle de O_2 adsorbées sur le film passif soit élevé et que la composition du film soit affectée avec l'initiation de la corrosion [Vig02]. En ce qui concerne l'initiation de la corrosion par piqûres des alliages de Al, une augmentation de la teneur en chlorures dans le milieu agressif a pour effet d'entraîner une augmentation de la densité des piqûres.

Ainsi, Lee et al. [Lee00] se sont particulièrement intéressés à la sensibilité à la corrosion par piqûres de l'aluminium pur dans un milieu chloruré en présence d'ions sulfates. De ces travaux, il ressort que l'addition d'ions sulfates a pour effet :

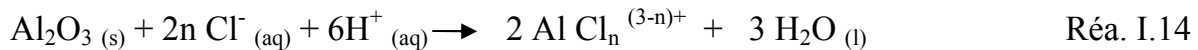
- de retarder l'incorporation des ions Cl^- dans le film d'oxyde d'aluminium pur et d'entraver l'initiation de piqûres ;
- d'accélérer la dissolution du métal frais en formant des tunnels en fond de piqûre déjà existante.

Pour un pH acide, et plus particulièrement inférieur à 3,9, le film passif composé d'hydrargilite se dissout selon la réaction générale :



Le matériau est alors mis à nu et devient sensible à la corrosion.

La présence de certaines espèces dans le milieu peut aussi modifier le comportement de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion. Les ions chlorures, par exemple, favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion de l'aluminium même à des pH compris entre 3,9 et 8,6. Ce phénomène est schématisé par la réaction suivante [Bar00] :



n est un paramètre dépendant de la concentration en chlorures et du pH.

La dissolution locale du film passif peut entraîner l'amorçage d'une corrosion localisée (type corrosion par piquûre) au niveau des sites où le film est le plus fragile et le moins épais. Cette corrosion localisée est influencée généralement par l'état de surface, la présence d'impuretés ou de certains éléments d'alliages à la surface du matériau. De même, la présence d'un précipité intermétallique plus noble que l'aluminium à la surface de l'alliage induit une discontinuité du film passif, qui, d'une part, favorise la mise à nu de la matrice d'aluminium, et qui, d'autre part, peut activer un mécanisme de corrosion dans lequel le précipité joue le rôle de site cathodique .

I.9. Normes de l'anode sacrificielle

Parceque la composition des anodes en aluminium est un paramètre essentiel à leur bon fonctionnement, il est nécessaire de fixer des normes de composition aussi précises que possible [Reb85].

Un groupe interlaboratoire de la N.A.C.E et de l'A.S.T.M propose pour cela un essai sous courant imposé de 62 mA/dm^2 pendant 15 jours, dans l'eau de mer artificielle ASTM D1141 renouvelée tous les 4 ou 5 jours [Nac83].

I.10. Conclusion

La lutte contre la corrosion métallique mobilise actuellement l'attention d'un grand nombre de scientifiques. L'un des moyens est la protection cathodique par

anodes sacrificielles. L'aluminium est un métal actif qui se recouvre spontanément de son oxyde. Pour activer ce dernier, on lui additionne des éléments activateurs qui le rendent plus actif. L'activation de l'aluminium est étudiée dans cette thèse. A travers cette revue bibliographique, l'importance des éléments d'addition à l'aluminium et leurs effets activateurs ont été mis en avant. La littérature est riche en travaux décrivant, d'une part la protection cathodique, et d'autre part son application sur l'aluminium et ses alliages. Le mécanisme d'activation de l'aluminium est largement décrit. Cependant plusieurs points restent à éclaircir et notamment, l'influence de la température et du temps d'immersion sur le comportement électrochimique des anodes artificielles à base d'aluminium.

Bibliographie

- [Alv05] O. Alvarez, C. Gonzalez, G. Aramburo, R. Herrera, J.A. Juarez-Islas, Mat. Sci. Eng A 402 (2005) 320–324.
- [Alk95] F. M. Al-Kharafi, W. A. Badawy, Electrochim. Acta 40 (1995) 1811-1817.
- [Bar00] A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, Intermetallics 8 (2000) 305-312.
- [Bes05] J.B. Bessone, D.O. Flamini, S.B. Saidman, Corros. Sci 47 (2005) 95–105.
- [Bre92] C.B. Breslin, W.M. Carroll, Corros. Sci 33 (1992) 1735-1746.
- [Bre00] C.B. Breslin, A.L. Rudd, Corros. Sci 42 (2000) 1023-1039.
- [Bon77] P.L Bonora, Mater. Chem 2 (1977)35 – 49
- [Bru97] G. Bruzzone, A. Barbucci, G. Cerisola, J. Alloy. Compd 247 (1997) 210-
- [Boh80] W.Böhnstedt, J. Power Sources 5 (1980) 245-253.
- [Bouz11] D.Bouzidi, corrosion et protection cathodique des conduites souterraines montréal, maîtrise en génie concentration en génie de l'environnement (2011).
- [Car92] W.M. Carroll, C.B.Breslin, Corros. Sci 33 (1992) 1161-1177.
- [Dab94] F.Dabosi, G.Beranger, B.Baroux, Préface de P. Lacombe, Corrosion Localisée, Les Editions de Physique (1994)1-712
- [Dew96] J. H. W. DE Wit, H. J. W. Lenderink, Electrochim. Acta 41 (1996) 1111-1119.
- [Del11] HOU Delong, LI Defu , HAN Li , JI Lianqin , J. Rare. Earth 29 (2011) 129-131.
- [Ezu08] H .Ezuber, A .El-Houd, F. El-Shawesh. Mater. Des 29 (2008) 801-805.
- [Flam12] D.O. Flamini, S.B. Saidman, Mater. Chem. Phys 136 (2012) 103-111.
- [Gas12] W. Gasior, A. Debski et Z. Moser, Intermetallics, 24 (2012) 99-105
- [Gud05] S. Gudic, J. Radosevic, I. Smoljko, Electrochim. Acta 50 (2005) 5624
- [Gur05] I. Gurrappa, Journal of Materials Processing Technology 166 (2005) 256.
- [Gas12] W. Gasior, A. Debski et Z. Moser, Intermetallics 24 (2012) 99-105
- [Gim82] P. Gimenez,Thèse de Doctorat,Influence de l'indium sur la dépassivation de l'aluminium (1982)1-104.
- [Hin64] R.A. Hine, M.W. Wei. Materials Protection 3 (1964)
- [Jin10] M.A. Jingling, Jiuba .WEN,Gengxin LI, Chunhua XV, Corros. Sci 52 (2010)534-539.

- [Jin09] M.A. Jingling, Jiuba .WEN, Corros. Sci 51 (2009)2115-2119.
- [Jun11] H. Jun-Guang, W. Jiu-ba, L. Xu-dong, W. Guo-Wei, X.Chun-Hua, Trans. Nonferrous. Met. Soc.China 21 (21011)1580-1586.
- [Kul88] A. G. Kulkarni, A.Y. Paranjpe.20 (1988) 983-988.
- [Lee00] W.-J. Lee et S.-I. Pyun, Electrochim. Acta 45 (2000) 1901–1910.
- [Loh93] M. M. Lohrengel, Material Science & Engineering Reports, 11 (1993) 243-294.
- [Mar11] C.J .Martin. Marker, Barbara Skolyszewska-Kühberger, Herta S. Effenberger, Clemens Schmetterer, Klaus W. Richter, Intermetallics 19 (2011) 1919-1929
- [Mon10] Monica Trueba, S. P. Trasatti, Mater. Chemistry. Phys 121(2010) 523-533.
- [Man84]A. Mance, D. Cerovic, A. Mihajlovic, J.Appl. Electrochem 14 (1984) 459-466.
- [Mun02] A.G. Munoz, S.B. Saidman, J.B. Bessone, Corros. Sci 44 (2002) 2171-2182
- [Mun01] A.G Munoz, S.B Saidman, J.B Bessone, Corros. Sci 43 (2001)1245-1265
- [Mul77] J.C. Muller, J.R. Galvele, Corros. Sci 17 (1977) 995-1007.
- [Nac83] N.A.C.E. T-7L-2 And A.S.T.M. G01-09-02 T-1-Round Robin Test Procedure For " Evaluation of Aluminium anode Performance " 1983.
- [Oka92] H.Okamoto, ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams Volume 3(1992).
- [Pou63] J. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C », Gauthier- Villars et Cie, Paris (1963).
- [Pon68] B.M. Ponchel, Materials Protection (1968)39-41.
- [Rob00] P.R. Roberge, Handbook of corrosion Engineering, Mcgraw-Hill (2000)1-1125
- [Reb85] M. Reboul, J.L. Météau, Corrosion (1985)101-105
- [Reb83] M. Reboul, Ph.Gimenez, J.J.Rameau, Corrosion (1983)214-230
- [Sai97] S.B. Saidman and J.B. Bessone, Electrochimi Acta 42 (1997) 413-420.
- [Sal99] D.R. Salinas, S.G. Garciaaa and J.B. Bessone, J. Appl. Electrochem 29 (1999) 1063-1071.

- [San78] R. Sandip, V. Sivan, V. Balasubramaniyan and B. A. Shenoi, Surface Technology, 7 (1978) 239 - 245
- [Shi03] S.M.A. Shibli, V.S. Gireesh. Appl. Surf. Sci. 219 (2003) 203-210.
- [Shi05] S.M.A. Shibli, V.S. Gireesh. Corros. Sci. 47 (2005) 2091-2097
- [Shi07] S.M.A. Shibli, Sony george, Appl. surf. Sci 253 (2007) 7510-7515.
- [Shi07a] S.M.A. Shibli, B. jabeera, R.Manu. Mater. Lett 61 (2007) 3000-3004.
- [Shi08] S.M.A. Shibli, S.R. Archana, P. Muhamed .Ashraf. Corros.Sci 50 (2008) 2232-2238.
- [Sin06] H.S.Sina, M.Emamy, M. Saremi, Mater.Sci. Eng A 431 (2006) 263-276.
- [Sha01] H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin, Corros. Sci 43 (2001) 643-654.
- [Sha01a] H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin, Corros. Sci 43 (2001) 655-669.
- [Van04] G.F.Vander Voort, Metallography and Microstructures. ASM Specialty Handbook, 2004.
- [Var04] C. Vargel : Corrosion of aluminium. Elsevier Science, 2004.
- [Val77] T. Valand, G. Nilsson, Corros. Sci 17 (1977) 931-938.
- [Ven97] A. Venugopal, V.S. Raja, Corros. Sci 39 (1997) 2053-2065.
- [Vig02] V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M. Verneau et L. Coudreuse, Corros. Sci 44 (2002) 1477–1496.
- [Wei11] L.Weili, Y.Yonggui, C.Guang, L.Ma, .Procedia.Eng 12 (2011) 27-34.
- [Zaz08] A. Zazoua, N. Azzouz, Mater.Des 29 (2008) 806-810.

II.1. Introduction

Le présent chapitre décrit, les techniques et conditions expérimentales qui ont permis de mener à bien cette étude. Nous ne présenterons ici que les principales méthodes utilisées. Un accent sera mis sur la spectroscopie d'impédance électrochimique. Différentes chaînes électrochimiques ont été utilisées. Les deux premières sont constituées d'un potentiostat /galvanostat PGP 201 ou PGZ 301[Rad02]. Le PGZ 301 est muni d'un analyseur de fréquence et piloté par le logiciel Voltamaster 4.

La troisième est constituée d'un potentiostat/ galvanostat EG&G 273A pilotée par le logiciel M 352. Ce chapitre présente les paramètres expérimentaux choisis pour mettre en évidence le comportement électrochimique de l'aluminium pur et ses différents alliages. Nous explicitons la confection des électrodes, les caractéristiques des anodes utilisées et les modèles de mesures.

II.2. Elaboration des alliages à base d'aluminium

L'aluminium, le zinc, le bismuth et l'étain utilisés pour élaborer les anodes sacrificielles sont de marque Prolabo. Leurs puretés sont respectivement 99,99 wt %, 99,98 wt %, 99,99% et 99,98 wt %.

Les alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn ont été obtenus après fusion de Al, Zn, Bi et Sn à l'aide d'un four à induction (CELES), sous un flux constant d'argon. Ces alliages ont par la suite subi un traitement thermique d'homogénéisation à 450° C pendant 24 h et une trempe à l'eau. Les matériaux examinés ont été préalablement polis successivement avec le papier d'émeri métallographique de granulométrie décroissante, puis dégraissés avec de l'acétone et complètement lavés avec de l'eau distillée.

II.3. Matériel et solutions

L'étude des phénomènes électrochimiques se produisant à la surface des matériaux considérés est, dans cette étude, essentiellement basée sur l'analyse des

courbes de polarisation potentiodynamique, résistance de polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique et le couplage galvanique.

Les différents essais électrochimiques ont été réalisés dans une solution de NaCl 3% non désaérée, à différentes températures (15, 25, 35 et 45° C). La régulation de température de la solution corrosive est assurée par un bain thermostaté de marque HAAKE V15.

Un montage à trois électrodes est utilisé avec une électrode de référence au calomel saturée en KCl, une contre électrode de platine et une électrode de travail constituée d'aluminium ou de ses alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Sn et Al-5%Zn-0,1%Bi.



Figure II.1. Schéma du dispositif électrochimique utilisé.

II.4. Elaboration des électrodes

Les électrodes de travail présentent une surface de forme carrée de 1,75 cm². Un fil de cuivre, isolé par une gaine en caoutchouc, est soudé à l'étain à l'électrode. Ces électrodes sont ensuite enrobées dans une résine thermodurcissable dite « ARALDITE », telle qu'une seule face soit exposée au milieu agressif (*Figure II.2*).



Figure II.2. Photographie d'une électrode de travail complètement enrobée.

La surface exposée au milieu corrosif est polie mécaniquement avec du papier abrasif de granulométrie décroissante (80, 240, 320, 400, 600, 800, 1200) sous un filet d'eau, puis immergée dans un bain d'acétone pendant 3 minutes afin de la dégraisser ; ces électrodes sont enfin rincées à l'eau distillée puis séchées à l'air.

II.5. Morphologie des matériaux avant essais de corrosion

D'après Robinson [Rob99], la morphologie des grains est déterminante pour la sensibilité des matériaux à la corrosion. Ce paramètre est étudié par observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage (M.E.B). Pour permettre une bonne observation de l'état de surface, ces échantillons sont polis successivement avec du papier SiC 80, 600, 1200 et à la pâte diamantée 6, 3 et 1 μm jusqu'à l'obtention d'un poli spéculaire. Les joints de grains sont ensuite révélés par immersion pendant environ 3 s dans le réactif de Keller dont la composition est donnée dans le tableau II. 1 [War04]. Les matériaux sont ensuite lavés à l'eau et l'éthanol puis séchés avant d'être observés au microscope.

Tableau II.1. Composition chimique du réactif de Keller (réactif d'attaque métallographique).

Composition Chimique	Volume (mL)
H_2O	955
HCl (38%)	15
HNO_3 (70%)	25
HF (40%)	5

II.6. Potentiel d'abandon

La chronopotentiométrie à courant nul, ou plus couramment appelée mesure d'OCP (Open Circuit Potential), ou du potentiel libre, consiste à mesurer le potentiel du matériau dans un électrolyte au cours du temps, à courant nul.

Le suivi temporel du potentiel libre a un double objectif ; d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement du matériau en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...) et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédance. Dans notre cas, un temps d'immersion de 30 min est suffisant pour atteindre l'état stationnaire.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre, c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation au système étudié.

II.7. Mesures de Résistance de polarisation et de polarisation potentiodynamique stationnaires

Les courbes courant-tension stationnaires permettent d'estimer la vitesse de corrosion généralisée et d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. La formation de couches protectrices se caractérise sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Le courant de corrosion (i_{corr}) est calculé à partir de l'équation de Stern et Geary [Ste57] :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq.II.1}$$

Dans cette expression, β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique, R_p étant la résistance de polarisation de transfert de charge. Dans le cas particulier où le système est contrôlé par la diffusion de l'espèce corrosive, le courant de corrosion est calculé par l'équation [1] :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a}{2,3R_p} \quad \text{Eq.II.2}$$

Car : $\beta_a + \beta_c \simeq \beta_c$ Eq. II. 3

Pour la mesure de la résistance de polarisation linéaire de transfert de charge (R_p), nous appliquons à l'interface une variation de potentiel de -20 mV à 20 mV par rapport au potentiel libre, avec une vitesse de balayage en potentiel de 0,166 mV/s et on mesure la densité de courant résultant.

Pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, une polarisation de -250 mV/ECS par rapport au potentiel libre dans le sens cathodique et +500 mV/ECS dans le sens anodique a été appliquée à l'électrode de travail avec une vitesse de 1mV/s [Bro73,Li96].

II.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique fait partie des techniques électrochimiques transitoires contrairement aux techniques précédentes. Elle permet d'étudier les phénomènes complexes et d'élucider des mécanismes réactionnels [Gab80].

De plus et contrairement aux courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance n'induit pas de perturbation de l'interface Métal/ Solution étudiée.

Dans notre étude, la technique d'impédance électrochimique, ou SIE, a été appliquée selon une configuration à trois électrodes en utilisant un potentiostat/galvanostat de marque VoltaLab PGZ 301 relié à un ordinateur, muni d'un analyseur de fréquence et piloté par le logiciel Voltamaster 4 (Figure II. 1).

Les intervalles de fréquences utilisés sont similaires à ceux proposés par [Ven97, Que08, Gud10, Ami09, Shi07]. La réponse du système à la perturbation a été examinée sur un intervalle de fréquences de 100 KHz à 10 mHz ; une perturbation sinusoïdale de 10 mV pic à pic, est surimposée au potentiel de repos de l'électrode de travail. Les spectres d'impédance ont été simulés à l'aide du circuit électrique équivalent traité par le logiciel spécial Zview 2.0. Ce circuit est formé par la

combinaison d'une résistance et d'un élément dit 'constant phase element' ou CPE, utilisé pour prendre en compte le comportement non idéal de l'interface [Fe198].

II.8.1. Principe de la méthode des impédances

Cette technique est fondée sur la mesure de la réponse d'un système électrochimique $\Delta I(t)$, suite à une sollicitation sinusoïdale volontaire $\Delta E(t)$.

En général, le signal appliqué est une tension de forme sinusoïdale :

$$\Delta E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Eq.II.4}$$

qui produit une réponse en courant déphasé du système, tel que :

$$\Delta I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.II.5}$$

Avec

$\omega = 2\pi f$: pulsation du signal en rad/s où f désigne la fréquence

$|\Delta E|$: Amplitude de la tension sinusoïdale

$|\Delta I|$: Amplitude du courant sinusoïdal

φ : Déphasage par rapport au signal d'entrée

L'impédance est définie comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultat du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Eq.II.6}$$

Dans le plan complexe, l'impédance Z est représentée par un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ tel que :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{Eq. II.7}$$

ou

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad \text{Eq. II.8}$$

Z_r et Z_{im} sont les parties réelle et imaginaire de l'impédance respectivement et $j^2 = -1$.

$$|z(\omega)|^2 = |Z_r(\omega)|^2 + |Z_{im}(\omega)|^2 \quad \text{Eq. II.9}$$

Et

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}(\omega)}{Z_r(\omega)} \quad \text{Eq. II.10}$$

$Z(\omega)$ est une grandeur initialement définie pour des systèmes linéaires; cependant, les systèmes électrochimiques étudiés ne sont généralement pas stables dans le temps. En effet, quand ce système est éloigné de son équilibre au moyen d'une source d'énergie externe, un flux permanent de charges et de matière s'établit suite aux réactions interfaciales. Par ailleurs, les gradients de potentiels électriques et chimiques permettant le transport de matière et les diverses réactions électrochimiques, imposent aux systèmes électrochimiques, un comportement non linéaire qui peut être très prononcé.

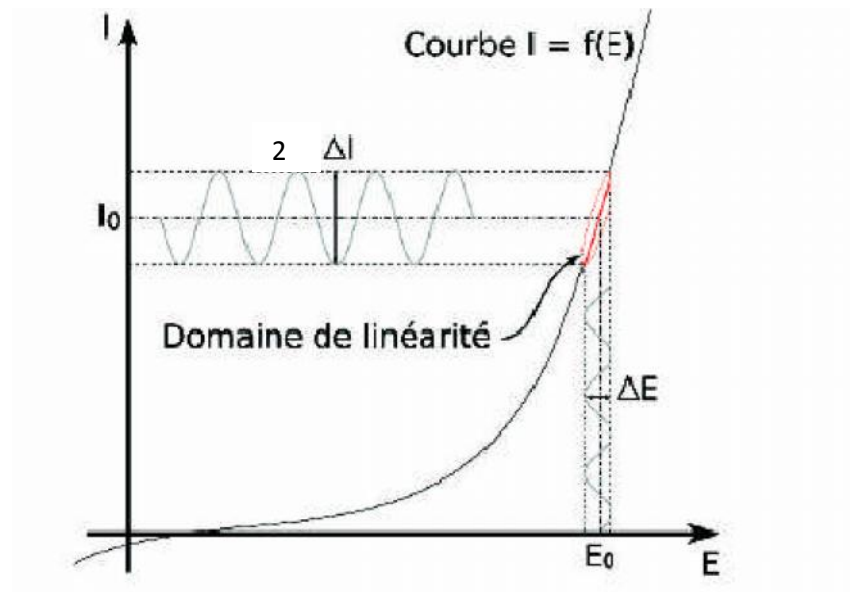


Figure II.3. Schéma d'un système électrochimique linéaire au voisinage de l'équilibre soumis à une tension sinusoïdale.

Pour assurer une « quasi-stabilité » du système et une linéarité de la fonction $i=f(e)$ sur toute la durée de la mesure, l'amplitude de la sinusoïde d'entrée doit être suffisamment faible et ne doit pas dépasser environ 10 mV [Ora08] (figure. II.3).

II.8.2. Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_{im}(\omega)$ en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, mais sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque les résultats hautes fréquences, alors que la représentation de Bode offre une vision complète du domaine de fréquences, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques [Ora08].

Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique de l'aluminium en représentation, de Nyquist (a) et Bode (b) sont donnés sur la figure II.4

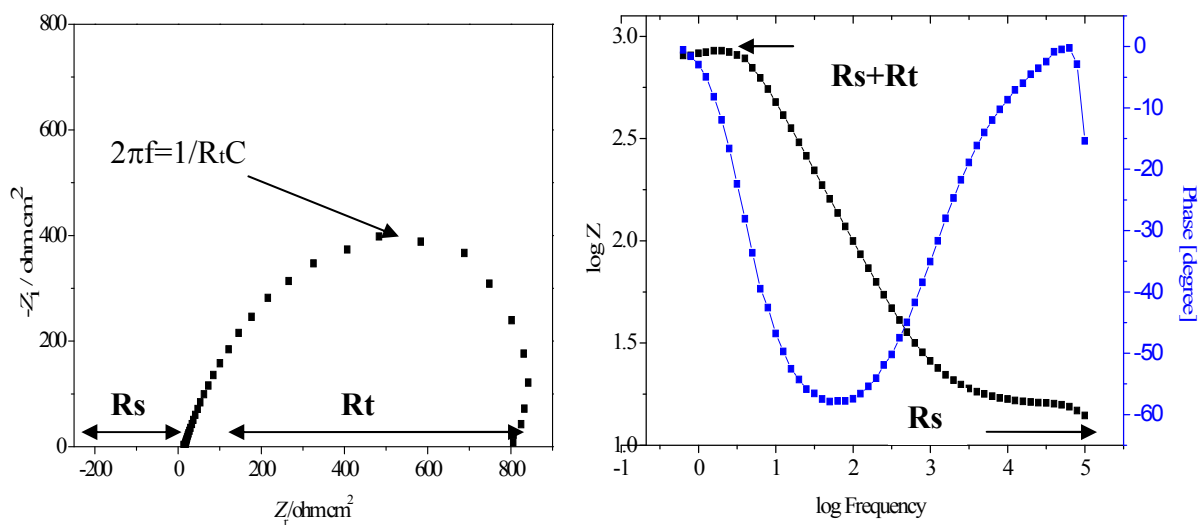


Figure II.4. Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist (a) de l'aluminium immergé dans NaCl à 3%, (b) représentation de Bode du module et de la phase.

II.8.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist

II.8.3.1. Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrode/électrolyte considère que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être séparés [Gab80]. Le courant global I s'écrit alors :

$$I = I_F + I_C \quad \text{Eq.II.11}$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist [Ami09, Kam09, Jin10, Mar08, Kel07], et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.5).

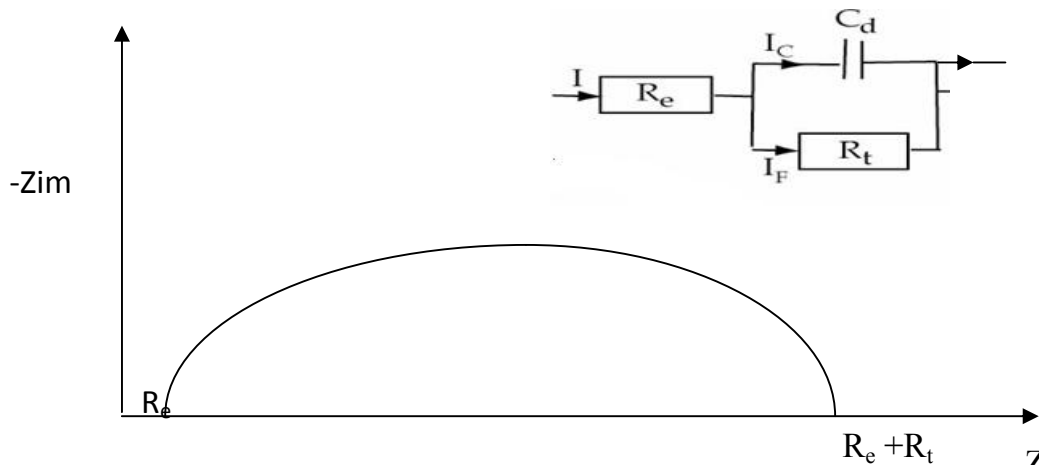


Figure II.5. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_{tc} est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

II.8.3.2. Hétérogénéités de surface

Dans certains cas la modélisation par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [Bru84]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure II.6). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors de remplacer cette capacité par un élément à phase constante (CPE) [Del89]. Si n (facteur d'hétérogénéité) est proche de 0, le CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance, Si n elle égal à 0,5, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [Zol94, Ora08] et enfin pour n égale à 1, le CPE est remplacé par une capacité.

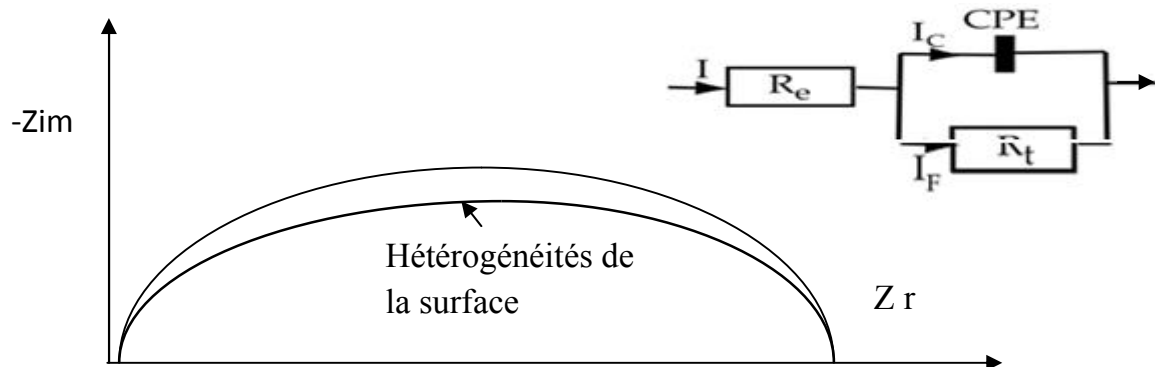


Figure II.6. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

II.8.3.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur finie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur finie limite l'oxydation du matériau anodique, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.7). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur finie. Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à

une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t [Gab80, Rob00].

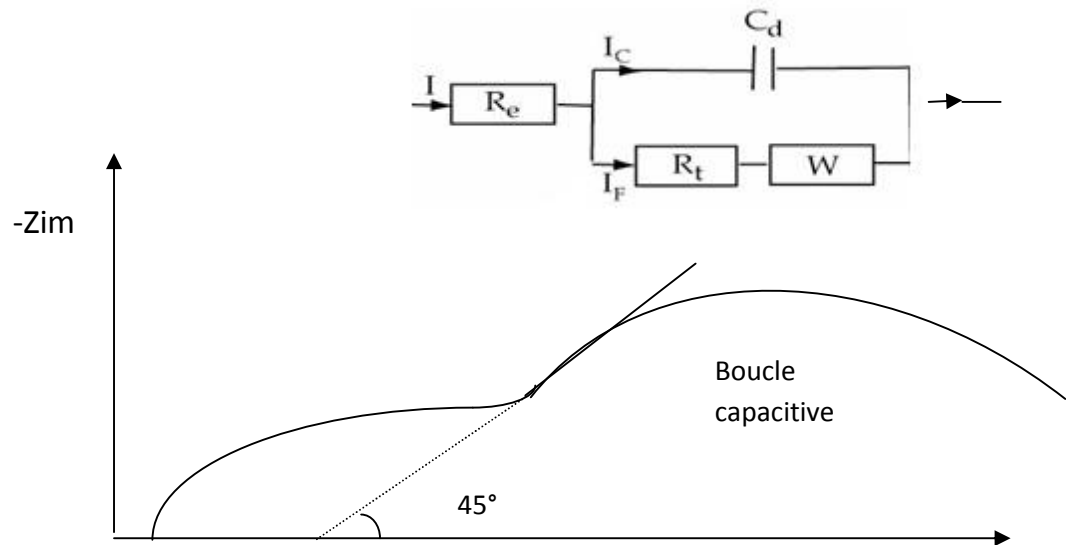


Figure II.7. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie.

II.8.3.4. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.8) [Gab96, Ven97]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [Li96, Zha09].

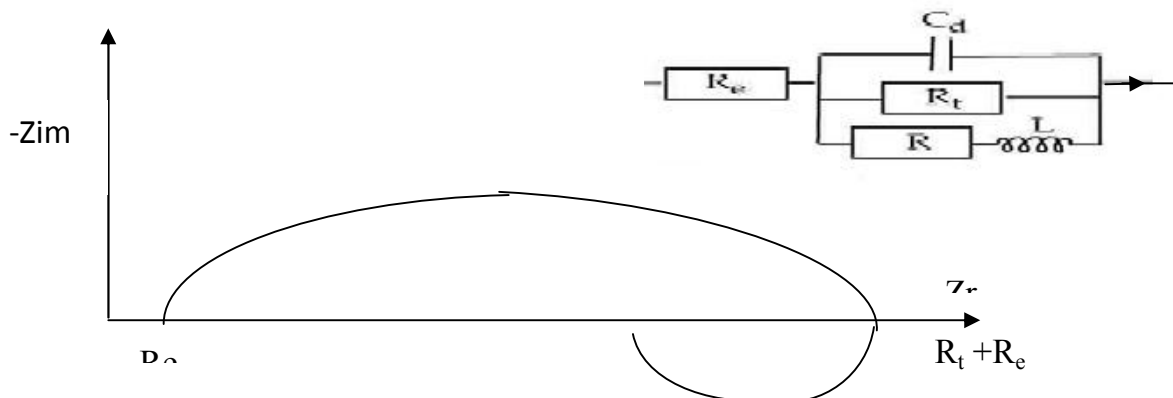


Figure II.8. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent

II.9. Couplage galvanique

Des essais de couplage galvanique ont été réalisés dans des conditions expérimentales analogues aux autres essais électrochimiques. On utilise alors un montage à trois électrodes constitué par l'aluminium ou un de ses alliages comme « anode », connecté à la borne d'électrode de travail du potentiostat, le fer matériau à protéger est utilisé comme « cathode » et est connecté à la contre électrode du potentiostat et une électrode de référence permettant de lire les potentiels.

II.10. Essais galvanostatiques

Ces essais consistent à imposer à l'échantillon une densité de courant constante et normalisée, égale à 62 mA/dm² [Reb83]. La durée de l'essai est de 15 jours. A l'issue du test, une mesure de la perte de masse est effectuée. Elle permet de déterminer le rendement de dissolution de l'alliage calculée à l'aide de la relation :

$$\rho(\%) = \frac{\Delta m_{th}}{\Delta m_{exp}} \times 100 \quad \text{Eq. II.12}$$

Où :

Δm_{exp} représente la masse d'alliage expérimentalement dissoute et Δm_{th} celle théoriquement calculée pour la période de l'essai.

Δm_{th} est calculée par la loi de Faraday appliquée au bilan réactionnel suivant:



En effet, entre (3,9 < pH < 8,6) il y a précipitation de $Al(OH)_3$ à la surface de l'échantillon. On en déduit l'expression, pour un échantillon d'aluminium pur:

$$\Delta m_{th} = \frac{I \cdot t}{3F} \times M_{Al} \quad \text{Eq. II.13}$$

S'il s'agit d'un alliage contenant du zinc, on suppose alors que la dissolution s'effectue dans la proportion des constituants selon :

$$\Delta m_{th} = \frac{I.t}{F} \left[\frac{xM_{Al}}{3} + \frac{(1-x)M_{Zn}}{2} \right] \quad \text{Eq. II.14}$$

où I est le courant traversant l'échantillon, t la durée de l'essai, M_{Al} la masse atomique de Al, M_{Zn} la masse atomique du Zinc et x la fraction atomique en aluminium de l'alliage.

II.11. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X, permet d'obtenir des informations sur les propriétés cristallines d'un matériau, comme le paramètre de maille, les distance interréticulaires ou encore l'orientation cristalline. Les échantillons solides sont montés sur des porte échantillons adéquats, sont soumis à un faisceau de rayons X. Ces derniers sont diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines. La loi de Bragg permet de calculer les $d_{h,k,l}$ selon:

$$n \lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta \quad \text{Eq. II.15}$$

avec

- ✓ λ : longueur d'onde en angströms,
- ✓ $d_{h,k,l}$: la distance interréticulaire en angströms
- ✓ θ : angle de diffraction ou de réflexion en degrés.
- ✓ n:l'ordre de réflexion

Le diffractomètre utilisé dans notre étude X'Pert PRO MPD est de marque Panalytical (ex-Philips), tube radiogène céramique à anticathode de cuivre (Centre de Recherche et de Developpement CRD- Boumerdes).

II.12. Analyse et caractérisation des matériaux étudiés

II.12.1. Microscopie optique

La microscopie optique, grâce à ICM 405 et son logiciel d'acquisition et de traitement d'image Scope Image Plus, a été utilisée pour observer les surfaces des échantillons après les essais électrochimiques. Cela permet effectivement d'obtenir des informations très pertinentes sur les phénomènes de corrosion par piqûre mis en jeu.

II.12.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé afin d'observer plus finement l'état de surface des matériaux et rendre compte des précipités grossiers présents dans les divers matériaux. Le principe de l'imagerie MEB consiste à composer une image de surface à partir des électrons secondaires éjectés du matériau sous l'effet du faisceau primaire. L'énergie de ces électrons dépend directement de l'énergie des électrons primaires et du numéro atomique de l'élément qui interagit avec le faisceau primaire [Ebe89].

Dans la réalisation de nos travaux de caractérisations morphologiques et chimiques des surfaces des échantillons, deux instruments MEB ont été utilisés :

-Un SUPRA 40 VP équipé de la colonne GEMINI (figure II.9), entièrement piloté par ordinateur avec le logiciel SMARTSEM (Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var (ISITV)). L'appareil permet de travailler avec diverses tensions d'accélération (de 5 à 20 kV). Il permet également de faire l'analyse chimique des diverses phases présentes à la surface du matériau. Elle est effectuée à partir de l'énergie des photons émis par excitation du matériau par le faisceau d'électrons (analyse EDX). L'énergie des photons est directement liée au numéro atomique de l'élément qui l'émet. L'analyseur EDX est piloté par un logiciel Aztec.

-Un MEB Cambridge (l'Institut de Chimie Moléculaire et Matériaux d'Orsay de l'Université Paris-Sud 11) (figure II.10).



Figure II.9. Photographie du Microscope électronique à balayage SUPRA 40 VP



Figure II.10. Photographie du Microscope électronique à balayage Cambridge

II.13. Analyse Thermique Différentielle

L'analyse DSC-TGA (Differential Scanning Calorimetry – ThermoGravimetric Analysis) effectuée au sein du laboratoire Matériaux Polymères Environnement Marin (Toulon Var), mesure simultanément les flux de chaleur et les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps sous une atmosphère contrôlée (balayage d'air ou d'azote). Les informations obtenues permettent de distinguer les événements endothermiques et exothermiques associés à une perte de masse (décomposition, déshydratation) de celles sans variation de masse (fusion, cristallisation). Les essais sont réalisés grâce à la **Q600** de **TA Instrument** (figure II.11) qui assure les mesure de pertes de masse à $\pm 1\mu\text{g}$.

Les échantillons de masse variant entre 3 et 10 mg sont introduits dans un creuset en alumine après avoir effectué une tare de la microbalance. Un creuset en alumine vide sert de creuset de référence. Les échantillons sont soumis à une rampe en température à 5°/min de l'ambiante à 680°C sous un flux d'azote de 100 mL/min. Un balayage initial de 400 mL/min d'azote est effectué pendant 20 minutes avant le début de la rampe en température afin d'éliminer l'oxygène résiduel du four.



Figure II.11. Photographie de l'appareil Q600 de TA Instrument.

II.14. Microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers effectuées à l'Institut de Chimie Moléculaire et Matériaux d'Orsay de l'Université Paris-Sud 11, ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre de marque Olympus BH2-UMA (figure II.12). La charge est appliquée sur une pyramide en diamant qui pénètre dans le matériau. La dureté Vickers HV est reliée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (P) par la relation :

$$HV = 1,854 * P/d^2 \quad \text{avec } P \text{ en kgf, } d \text{ en mm} \quad \text{Eq. II.16}$$

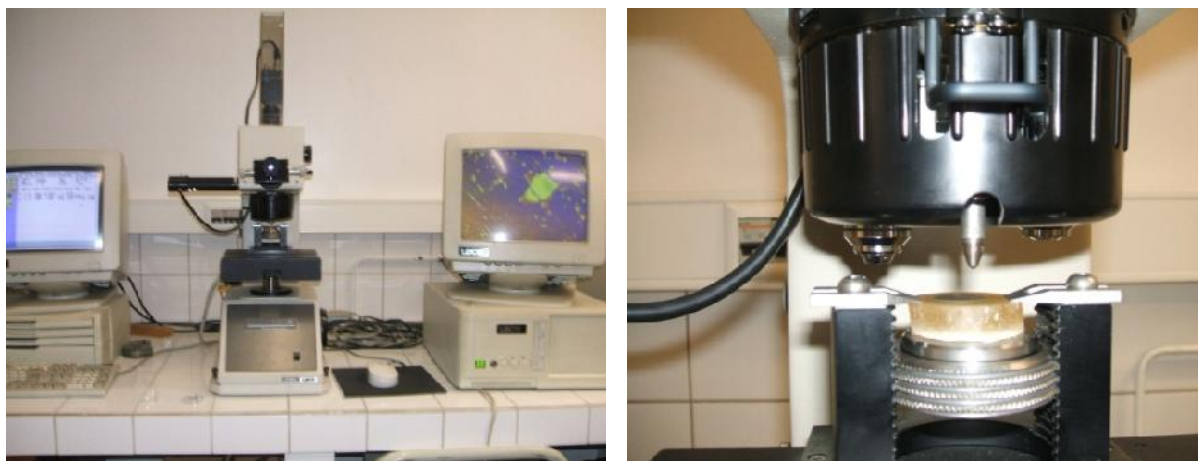


Figure II.12. Photographie du *Microduromètre semi automatique de type Olympus BH2-UMA à pénétration Vickers.*

II.15. Conclusion

Le premier objectif de ce chapitre était de déterminer les conditions opératoires, les caractéristiques des anodes artificielles et les modèles de mesures.

Le deuxième objectif était de présenter quelques résultats préliminaires destinés à étudier les évolutions de la réponse d'impédance du diagramme de Nyquist pour l'aluminium et ces alliages. Les résultats préliminaires permettent de bien comprendre les paramètres qui peuvent influencer les demi-cercles aux différents intervalles de fréquences. Dans la suite de cette thèse, nous nous baserons sur ces résultats pour préciser les causes des modifications mises en évidence par la technique non destructive d'impédance électrochimique.

Bibliographie

A

[Ami09] M.A. Amin, S.S .Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, S.R .Mahmoud, M.N .Abbas, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4288-4296.

B

[Bru84] G.J. Brug, A.L.G .Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J.H. Sluyter, J. *Electroanal. Chem* 176 (1984)275-295.

[Bro73] A. Broli, H. Holtan, *Corros. Sci* 13 (1973)237-246.

D

[Del89] R. Delevie. J. *Electroanal.Chem*, 261 (1989) 1-9.

[Dia96] J.P. Diar, B. Le Gorrec, C. Montella,Cinétique Electrochimique, publié par Hermann, Editeurs des Sciences et des arts (1996).

E

[Egg94]

[Ebe89] J.P. Eberhart,Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod (1989).

F

[Fel98] J. Feliu, A. González, C. Andrade, S. Feliu, *Corros .Sci* 40 (1998) 995-1006.

G

[Gab96] C. Gabrielli, M.Keddam, *Electrochim .Acta* 41(1996) 957-965.

[Gab80] C. Gabrielli, Identification des processus electrochimiques par analyse de leur reponse en frequence, (1980).

[Gud10] S. Gudic, I. Smoljko, M. kliskic, *Mater Chem Phys* 121 (2010) 561-566.

J

[Jin10] M.A. Jingling , Wen Jiuba, L.I. Gengxin, X.V. Chunhua, *Corros. Sci* 52 (2010) 534-539.

K

[Kob99] L. Kobotiatis, N. Pebere, P. G. Koutsoukosa, *Corros . Sci* 41(1999) 941-957.

[Kam09] K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, G.Venkatachari, *Prog.Org.Coat* 64 (2009) 67-73.

[Kel07] F. Kellou, A. Benchettara, S. Amara, *Mater.Chem.Phys* 106 (2007) 198–208.

L

[Lan93] D. Landolt, Traité des Matériaux, publié par Presses polytechniques et universitaires romandes (1993b).

[Li96] P.Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, Corros .Sci 38 (1996) 1935-55

M

[Mar08] I. Martínez , C. Andrade, Corros. Sci 50 (2008) 2948-2958.

O

[Ora08] M.E.Orazem, B.Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Published by John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2008).

Q

[Que08] F.M. Queiroz, M. Magnani, H.G. de Melo, Corros .Sci 50 (2008) 2646-2657.

R

[Rad02] Radiometer Analytical SAS, 72 rue d'alsace 69627 Villeurbanne cedex, France (2002)1-10.

[Rob99] M.J. Robinson, N.C. Jackson, Corros. Sci 41(1999)1013-1028.

[Rob00] P.R. Roberge, Handbook of corrosion Engineering, Mcgraw-Hill (2000)1-1125

[Reb83] M. Reboul, M. Delatte et J.-M. Pieraerts, Une anode en aluminium coulée en semi-continu, Revue de l'Aluminium, 2 (1983) 105-110.

S

[Ste57] M. Stern, A.L. Geary. Electrochemical Polarization I : A. Theoretical Analysis of the Slope of polarization Curves. J. Electrochem. Soc 104 (1957) 559-563.

[Shi07] S.M.A. Shibli, Sony george, Appl. Surf. Sci 253 (2007) 7510-7515.

V

[Ven97] A. Venugopal, V. S. Raja, Corros .Sci 39 (1997) 2053-2065.

W

[War04] M. Warmuzek, Metallographic Techniques for Aluminum and Its Alloys, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, *ASM Handbook*, ASM International, 2004, p. 711–751

Z

[Zol94] P. Zoltowski, J. Electroanal. Chem 375 (1994) 45-57.

[Zhaz09] G.A.Zhang, Y.F Cheng, Corros. Sci 51 (2009)1589-1595.

Partie A: Caractérisations

III.A.1. Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation microstructurale de l'aluminium pur et de ses alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.1%Bi et Al-5%Zn-0.1%Sn. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et EDAX ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence des éléments d'addition sur la microstructure de l'aluminium. Le but est de corréler les paramètres microstructuraux et le comportement électrochimique caractéristique de Al. Des mesures de microdureté Vickers ont été réalisées pour déterminer l'homogénéité des échantillons.

III.A.2. Structure brute de coulée

Après avoir retiré l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn du four d'élaboration, nous avons procédé à l'observation micrographique de sa structure (figure III.A.1).

Le Tableau III.A.1 présente la quantification par l'EDAX de l'alliage Al-5%Zn-0.1%Sn, après moulage.

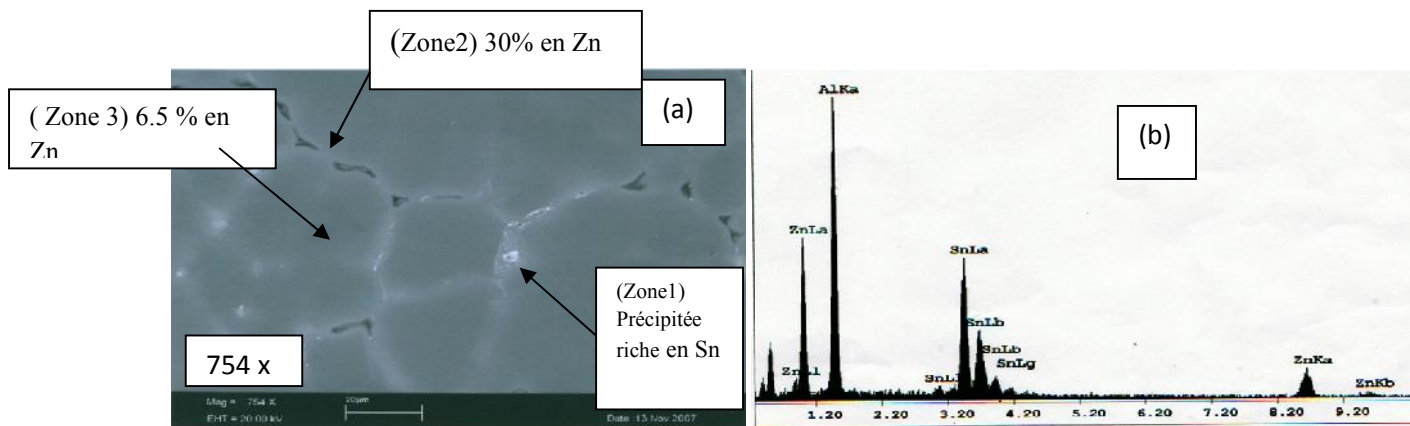


Figure III.A.1. (a)Micrographie MEB et analyse par EDAX (b) de Al-5%Zn-0.1%Sn, avant homogénéisation.

Une ségrégation au niveau des joints de grain est observée sur la micrographie représentée sur la figure **III.A.1 (a)**. Cette ségrégation est la conséquence de la très faible solubilité (quasiment nulle d'après le diagramme de phase) de l'étain dans la solution solide riche en aluminium [**Jun11, Ara99**].

Tableau III.A.1. Quantification par l'EDAX de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn, après moulage.

Eléments	Zone 1		Zone 2	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	31,52	61,58	59,14	2,23
Sn	46,4	20,61	38,18	2,25
Zn	22,08	17,81	10,39	0,36

Selon la littérature l'élément d'addition Zn dans l'alliage Al-5%Zn tend à être rejeté dans les zones interdendritiques [**Sal91, Mun01, Shi08, Jin10, Jun11**]. Dans l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn, Zn est à l'intérieur des grains (**Figure III.A.1 a, Zone 3**). Dans cette zone, l'analyse par EDAX montre uniquement la présence de Zn, qui est en quantité moins élevée que dans les zones 1 et 2 .

III.A.3. Microstructure après homogénéisation thermique

La Figure III.A.2 montre les micrographies par MEB de l'aluminium pur (a), (b) Al-5%Zn, (c) Al-5%Zn-0,1%Bi et (d) Al-5%Zn-0,1%Sn après homogénéisation.

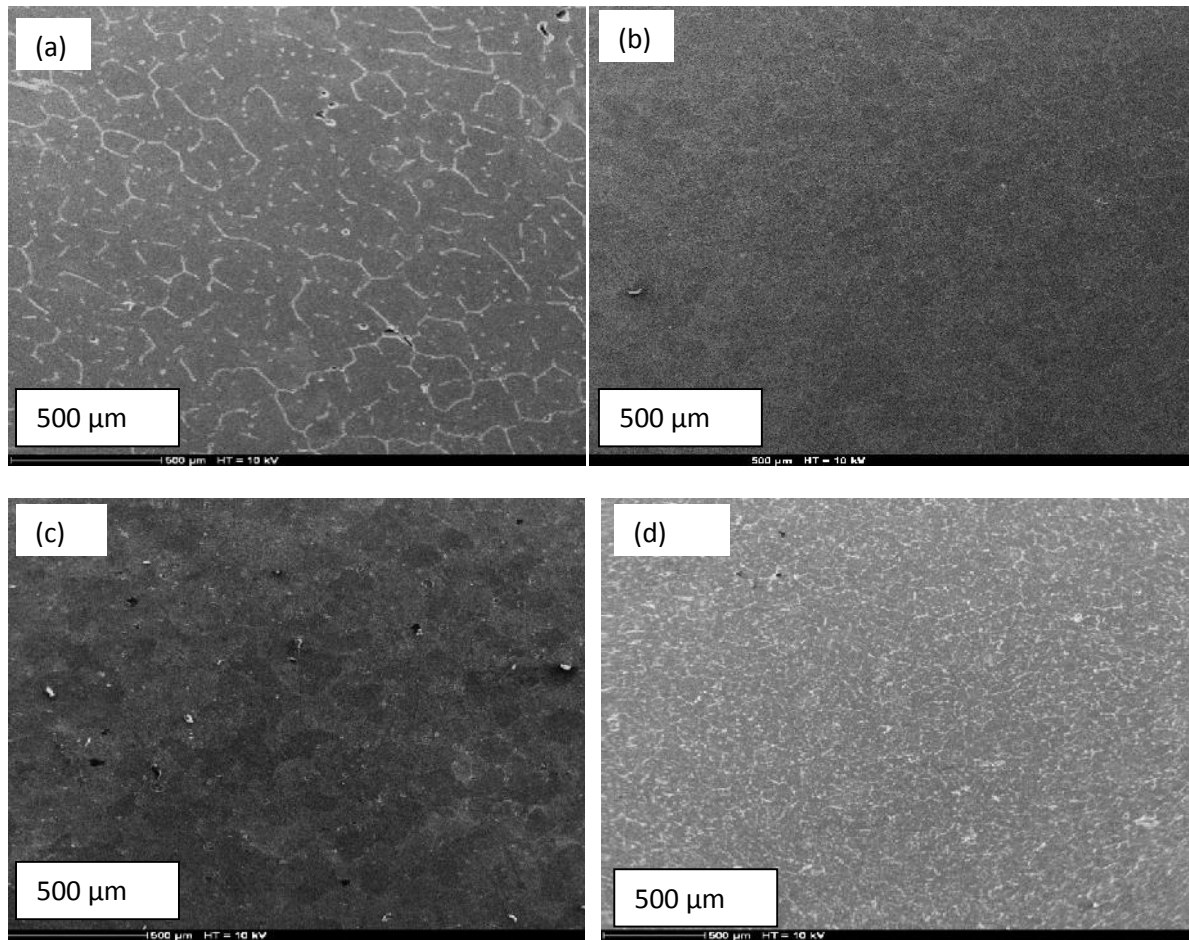


Figure III.A.2 (a) Micrographies MEB de Aluminium pur, (b) Al-5%Zn, (c) Al-5%Zn-0,1%Bismuth et (d) Al-5%Zn-0,1%Etain, après homogénéisation.

Les alliages élaborés ont été traités à 450°C pendant 24 h. Les observations microstructurales au MEB (Figure III.A.2) montrent que l'aluminium pur présente une microstructure caractérisée par des grains de grosse taille de forme équiaxe et de taille moyenne, de l'ordre de 200 à 250 μm . La taille des grains diminue à 150 μm environ pour l'alliage Al 5% Zn et la forme d'équiaxe des grains est maintenue [Sal91, Sin06].

L'addition de Bismuth ou d'étain à l'alliage Al5%Zn réduit davantage la taille des grains qui passe à 100 et 50 μm pour les alliages Al-5%Zn-0,1%Bismuth et Al-5%Zn-0,1%Sn respectivement. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Junguang [Jun11].

Selon la littérature, il est rapporté que l'alliage Al-5%Zn est choisi comme étant un bon matériau d'anode [Shi07].

Une étude similaire de l'alliage Al-5%Zn-0,02%In a montré que l'élément Zn est concentré dans les joints de grains [Mun02]. Dans un autre travail, Roy et al ont montré

que pour l'alliage Al-Zn-Hg, l'élément Zn se trouve dans la solution solide de la matrice d'aluminium [Roy78].

III.A.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) de l'aluminium et ses alliages.

L'aluminium et ses alliages sont caractérisés par diffraction des rayons X (figure III.A.3). Les paramètres structuraux de l'aluminium et ses alliages sont donnés dans le tableau III.A.2.

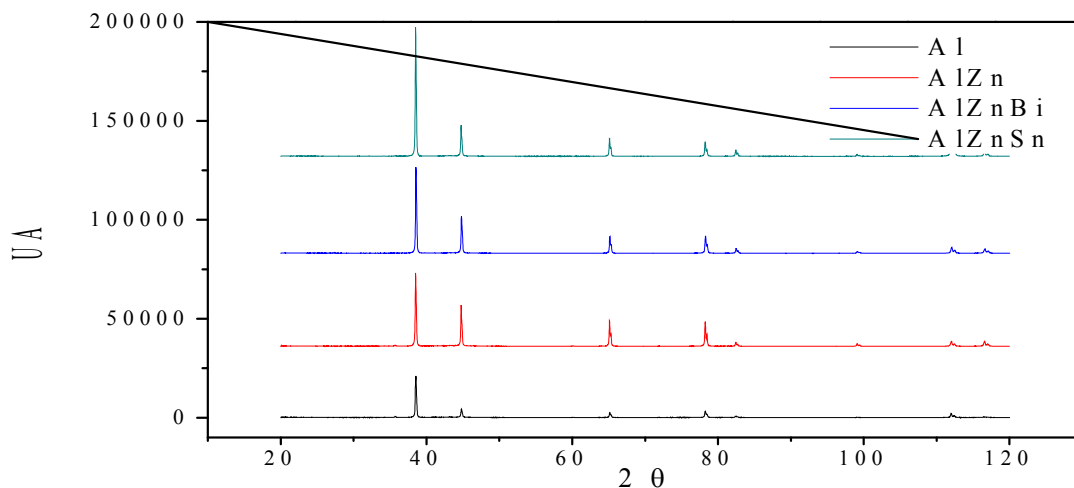


Figure III.A.3. Spectres de DRX de Al pur, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn.

D'après cette figure, l'aluminium et ses alliages cristallisent dans le système cubique de symétrie $Fm\bar{3}m$ avec la présence d'une phase pur de l'aluminium. Ses spectres sont en bon accord avec la fiche ASTM (N°04-0787).

Les spectres des alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn (figure.III.A.3) ne montrent aucun pic inhérent à la structure de Zn [Flam12]. Ceci indique que seule la phase α est formée et que la phase β n'est pas détectée. Nous observons une augmentation de l'intensité des pics en passant de l'alliage Al-5%Zn à Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn. Ces résultats suggèrent une insertion de Zn dans la structure de la phase α comme rapporté par d'autres chercheurs[Sal91,Shi07].

Tableau III.A.2 Paramètres structuraux issus de la DRX.

Al pur et ses alliages	Angle ($2\theta^\circ$)	Système cristallin	Taille de cristallite ($\text{\AA}$)	h k l	Paramètre de maille $a=b=c$ ($\text{\AA}$)
Al	38,56	CFC	1,0168	400	4,0673
Al-5%Zn	38,52	CFC	0,9332	400	4,0680
Al-5%Zn-0,1%Bi	38,56	CFC	0,9094	400	4,0669
Al-5%Zn-0,1%Sn	38,52	CFC	1,0171	400	4,0685

D'après le tableau III.A.2, les paramètres de maille restent constants pour l'aluminium et ses alliages. Ce qui confirme la solubilité de Zn dans la structure de l'aluminium.

III.A.5. Mesure des flux de chaleur

La figure III.A.4 présente le flux de chaleur de l'aluminium et ses alliages en fonction de la température.

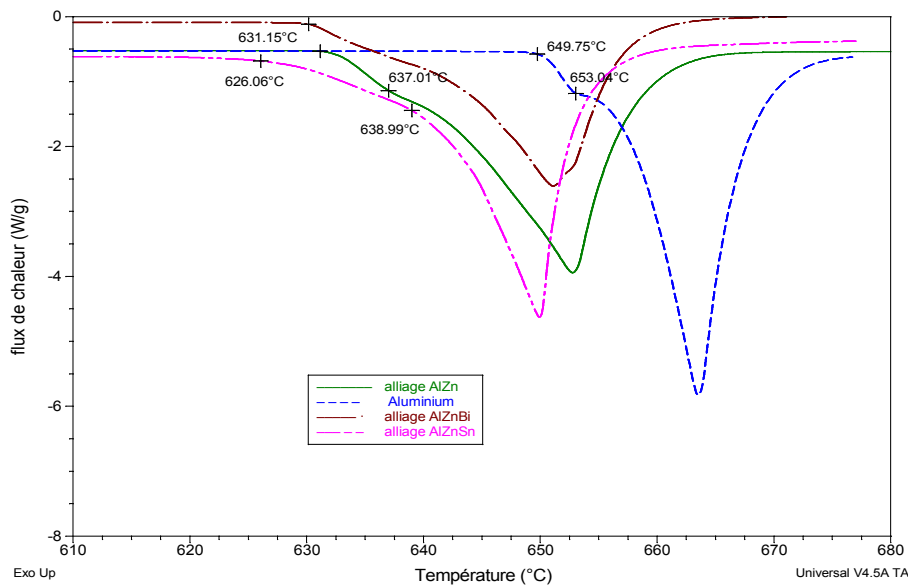


Figure III.A.4. Spectre d'ATG de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn.

La figure III.A.4 montre 2 accidents thermiques pour l'aluminium à 649 et 653°C alors qu'on aurait pu s'attendre à observer une fusion invariante de l'aluminium pur à 660°C. Les 2 températures mesurées indiquent une fusion progressive dans un intervalle de température et donc que l'aluminium utilisé n'est pas parfaitement pur. Les 2 impuretés les plus souvent trouvées dans l'aluminium sont le silicium et le fer [Mar11, Mon10, Ezu08, Sal99, Rei06, Aba03, Pon68, Del11, Nis85].

Ici, les analyses MEB/EDAX (figure III.A.5) indiquent la présence de fer et confirment la présence de cet élément sous forme d'impureté dans le métal. Les températures de 649 et 653°C correspondent donc au fuseau dans le diagramme Al-Fe [Gas12].

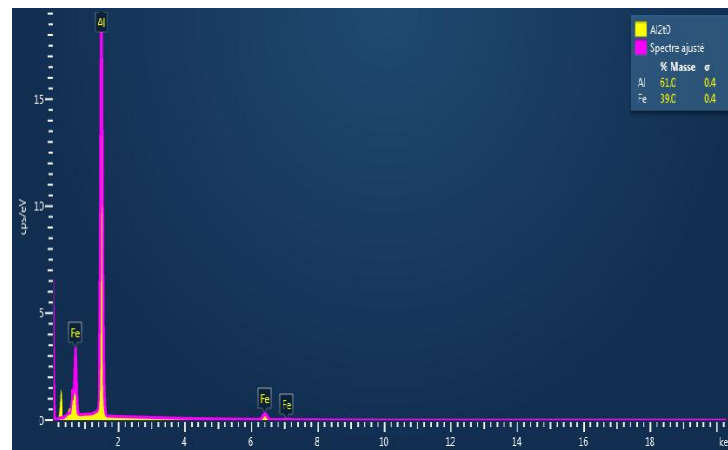


Figure III.A.5. Spectre EDAX de l'aluminium

D'autres chercheurs [Reb79, Nis85] ont également observé la présence du fer dans l'alliage Al-5%Zn, la phase généralement formée est Al_3Fe . Il est à noter que Rameau [Ram84], s'intéressant à la microstructure de l'alliage Al-5%Zn-0,02%In, a identifié la phase de Al_3Fe similaire à celle déterminée pour notre alliage. Par ailleurs Ezuber et al [Ezu08] identifient la phase intermétallique Al_3Fe contenue dans la matrice d'alliage d'aluminium, cette phase est cathodique par rapport à la matrice d'aluminium, elle fournit des sites de réduction de l'oxygène durant le processus de corrosion.

Le thermogramme de la figure III.A.4 montre également deux accidents thermiques pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn, à 626 et 638°C. comme rapporté par Aragon et al. pour le même alliage [Arag99].

III.A.6. Mesure de microdureté Vickers

L'aluminium et ses alliages ont été soumis aux essais de microdureté Vickers. Les mesures de microdureté Vickers des alliages à l'état de solution solide (Tableau III.3), montrent que l'addition de Zn augmente considérablement la dureté de l'aluminium. Ce résultat corrobore celui trouvé par [Shi08]. Cependant, l'addition de Sn et Bi à l'état de trace n'ont pas d'influence sur la dureté de l'alliage Al-5%Zn.

Tableau III.A.3. Valeurs de la microdureté Vickers de Al pur et ses Alliages

Al	Al-5%Zn	Al -5%Zn-0,1%Sn	Al -5%Zn-0,1%Bi
20,7	35,1	27	29,4
21	34,9	30,2	30,6
21,3	27,92	29,8	25,5
22,1	29	30,2	22,1
23	28	31,1	34,1
21,9	29,3	32,9	26,9
21,9	29,22	31,1	25,4
20,9	34,2	33,2	30,2
21,6	37,7	35,1	29,7
21,6±0,71 HV _{moy}	31,7±3,73HV _m	31,17±2,33 HV _{moy}	28,21±3,57 HV _{moy}

III.A.7. Conclusion

L'aluminium non allié et ses alliages présentent des microstructures homogènes, Les éléments d'alliage Zn, Sn et Bi forment des solutions solides (domaine monophasé de stabilité dans les diagrammes de phases) avec Al.

Partie B : Effet du temps d'immersion dans NaCl 3%

III.B.1. Introduction

Dans la deuxième partie de ce travail nous étudions l'effet du temps d'immersion dans NaCl 3% sur le comportement électrochimique de l'aluminium et ses alliages.

III.B.2. Variation du potentiel à l'abandon

La figure III.B.1 présente la variation du potentiel à circuit ouvert (OCP) des électrodes mécaniquement polies Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Sn et Al-5%Zn-0,1%Bi en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl à 3%.

Nous remarquons que l'élément d'alliage Zn fait baisser le potentiel libre de 200mV [Kap88, Idu77] et l'adjonction de l'étain et du bismuth rend le potentiel libre encore plus cathodique [Pai81, Tam93, Pop94, Gud10, Shi05, Lam14]. Le binaire et les ternaires sont donc plus réactifs que le métal de base Al. Ces matériaux constituent de bonnes anodes sacrificielles. La figure III.B.1 montre que les OCP des alliages Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Sn sont stables dès immersion dans la solution, contrairement à ceux de l'aluminium pur et de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi dont les OCP évoluent dans le sens anodique pendant 500s pour enfin se stabiliser en un plateau horizontal. Ceci peut être attribué à la formation spontanée de films d'oxyde à la surface de Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Sn alors que la formation de l'oxyde sur Al et Al-5%Zn-0,1%Bi est plus lente.

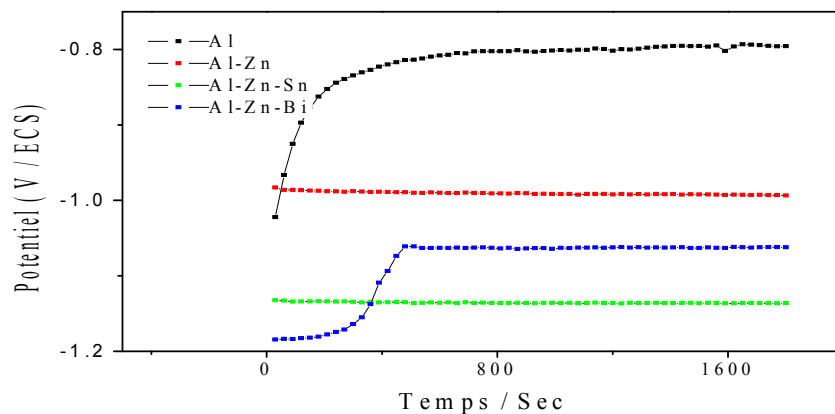


Figure III.B.1. Variation du potentiel d'abandon dans NaCl 3 % à 25°C en fonction de la composition de l'alliage.

III.B.3. Résistance de polarisation linéaire

Figure III.B.2.a regroupe les courbes de polarisation potentiodynamique stationnaire au voisinage de E libre de l'Aluminium et ses alliages, pour différentes durées d'immersion. Le protocole suivant a été suivi pour la mesure des résistances de polarisation : l'aluminium est poli, lavé, rincé à l'eau distillé puis immergé dans NaCl 3% pendant une durée déterminée au cours de laquelle le potentiel libre est enregistré ; à la suite de cela une polarisation potentiodynamique à faible vitesse (0,16 mV/s) est lancée dans l'intervalle $E_{corr} \pm 25$ mV.

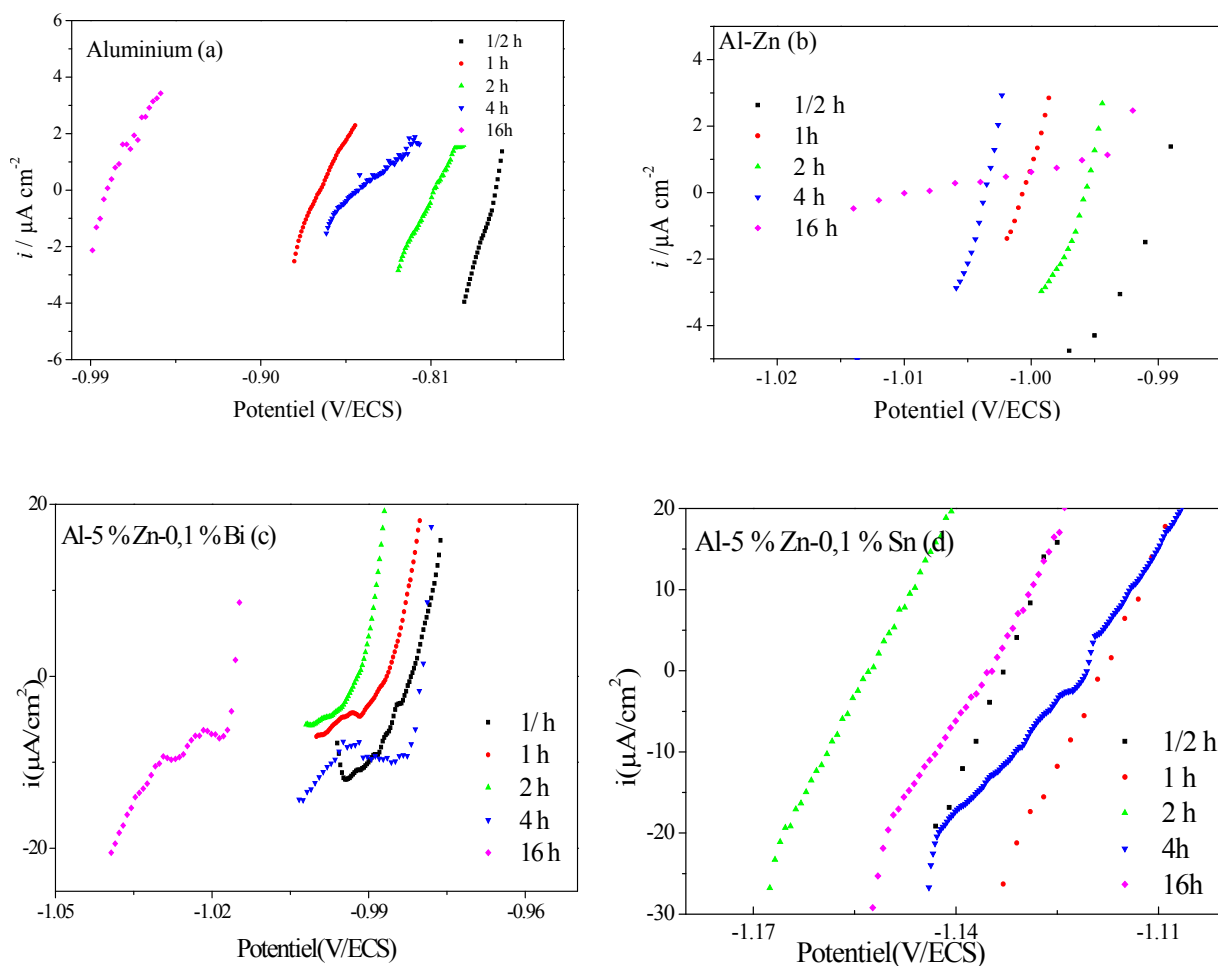


Figure III.B.2.a. Courbes de résistance de polarisation linéaire au voisinage de E libre de Al (a), Al-5%Zn (b) Al-5%Zn-0,1%Bi (c) et Al- 5%Zn-0,1%Sn (d) dans NaCl 3 %, à 25°C.

III.B.3.1. Détermination du paramètre électrochimique R_p des différents matériaux

La compilation des Figures III.B.2 (a- d) est résumée dans le tableau III.B.1

Tableau III.B.1. Variation de E_{corr} et de R_p de Al (a), Al-5%Zn (b), Al-5%Zn-0,1%Bi (c) et Al-5%Zn-0,1%Sn (d) immergés dans NaCl 3%, en fonction du temps d'immersion.

Al pur et alliages	t /heure	E_{corr} (V/ECS)	R_p / $k\Omega \text{ cm}^2$
Al (a)	0,5	-0,775	4,8
	1	-0,860	7,1
	2	-0,809	7,9
	4	-0,854	9,1
	16	-0,982	4,8
Al-Zn (b)	0,5	-0,989	1,0
	1	-0,996	0,82
	2	-1,000	0,66
	4	-1,000	0,57
	16	-1,01	1,3
Al-Zn-Bi (c)	0,5	-0,982	0,57
	1	-1,062	0,69
	2	-0,991	0,75
	4	-0,992	1,20
	16	-1,022	1,40
Al-Zn-Sn (d)	0,5	-1,133	0,47
	1	-1,118	0,55
	2	-1,145	0,62
	4	-1,101	0,63
	16	-1,135	1,3

Les figures III.B.2.b et III.B.2.c représentent respectivement l'évolution de E_{corr} et de R_p en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 3%.

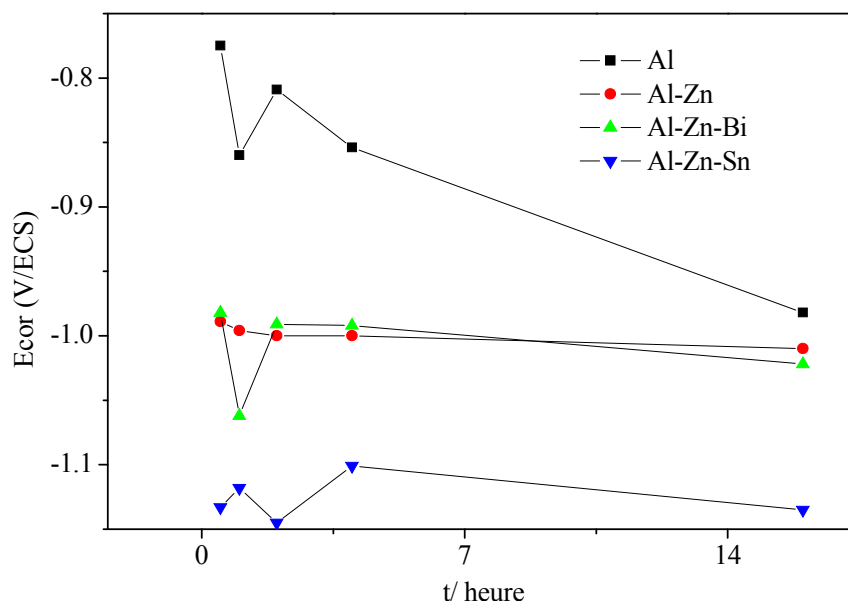


Figure III.B.2.b. Evolution de E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 25°C.

Les éléments d'alliage ont rendu le potentiel de corrosion plus stable et a conféré au binaire et aux ternaires un caractère plus réactif (Tableau III.B.1).

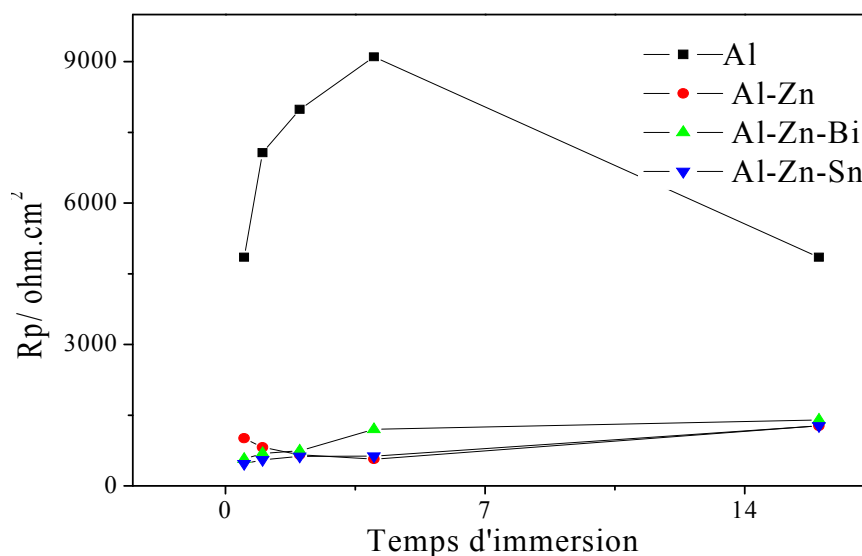


Figure III.B.2.c. Evolution de R_p de l'aluminium et ses alliages dans NaCl à 3%, en fonction du temps d'immersion.

Les éléments d'alliages incorporés à l'aluminium ont rendu les matériaux binaire et ternaires plus réactifs (R_p a baissé). La figure III.B.2.c montre que la couche formée à la surface de l'aluminium se renforce jusqu'à 4 heures d'immersion puis sa protection diminue pour retrouver la situation initiale, alors que pour le binaire et le ternaire Al-Zn-Sn, le film spontané est légèrement dissous jusqu'à 4 heures d'immersion puis semble se renforcer au delà de 4 heures d'immersion. Pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi nous observons une croissance continue de R_p . Cette évolution peut être expliquée par: la croissance des produits de corrosion à la surface des matériaux qui ont un effet barrière qui ralentit la corrosion.

III.B.4.Caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage

Pour mieux comprendre les différents phénomènes survenant à l'interface de l'aluminium et ses alliages dans NaCl 3%, des observations au MEB (figure III.B.3.1, figure III.B.3.2, figure III.B.3.3, figure III.B.3.4, figure III.B.3.5 et figure III.B.3.6) ont été réalisées pour différents temps d'immersion : 16 h, 48 h et une semaine, dans une solution NaCl à 3%. Une analyse EDX a été réalisée (figure III.B.4). La taille des piqûres observées ont également été relevée (Tableau III.B.2).

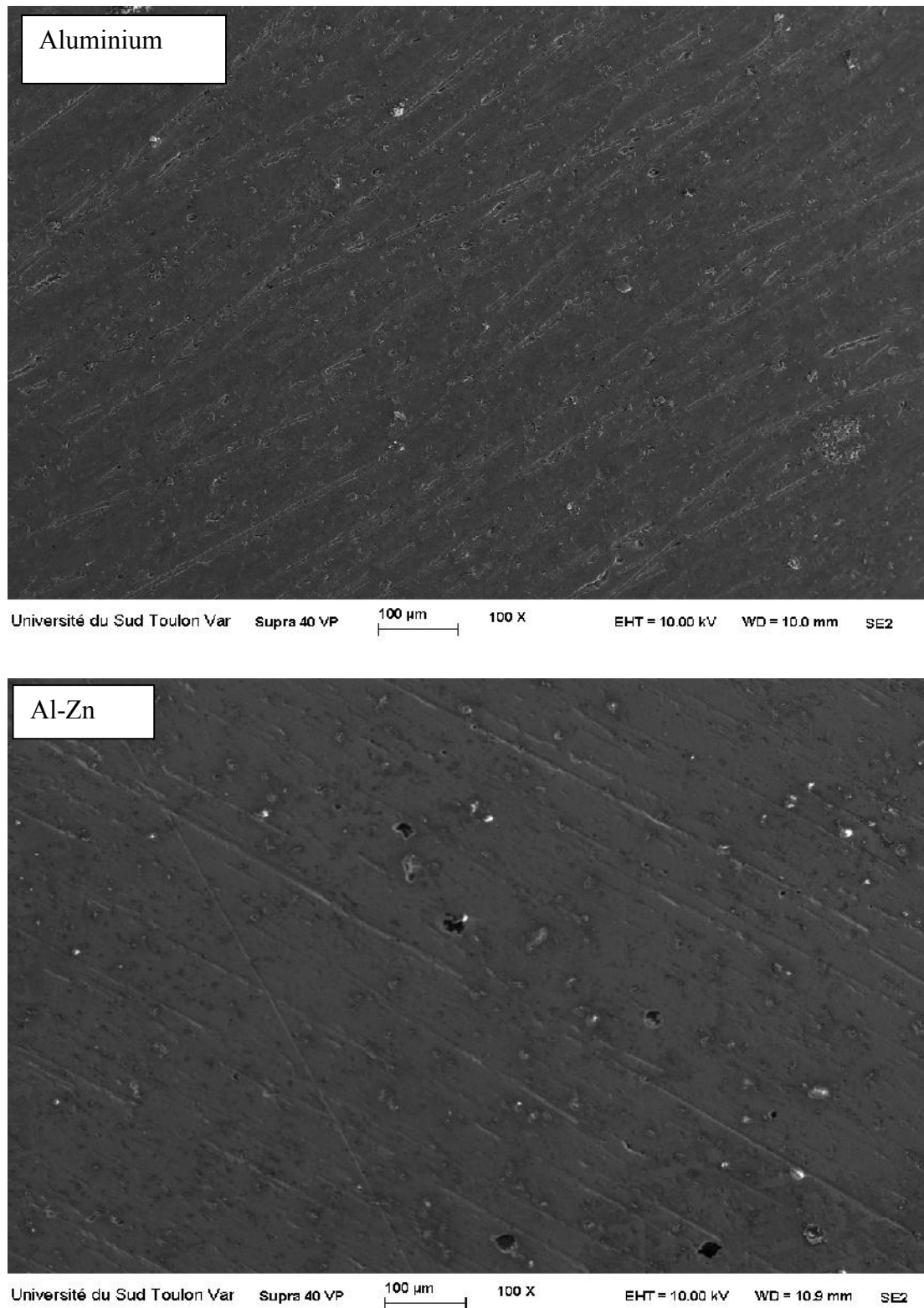


Figure III.B.3.1. (a) Micrographies MEB de l'aluminium, (b) Al-5%Zn, après 16 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

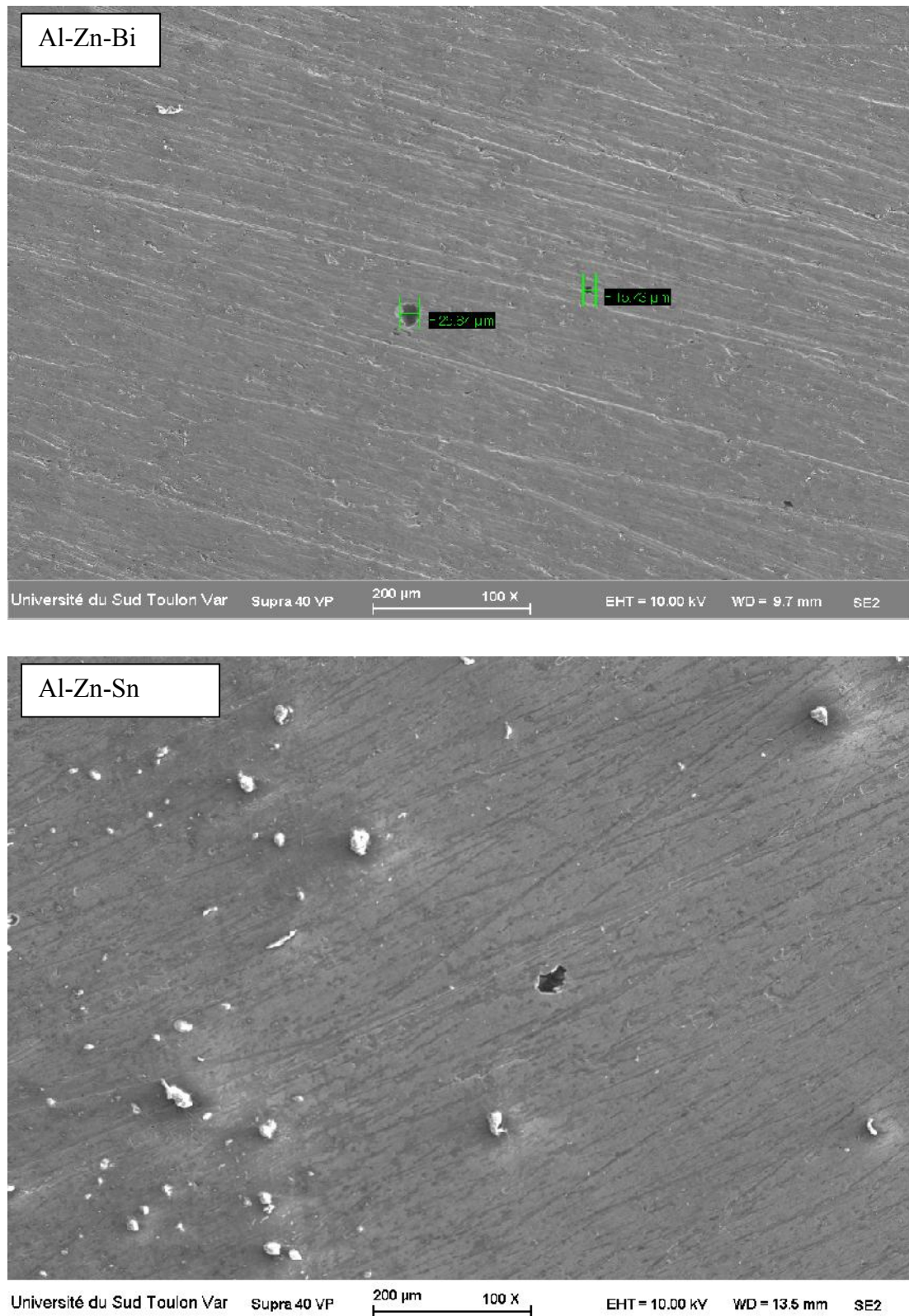


Figure III.B.3.2. (c) Micrographies MEB de $Al-5\%Zn-0,1\%Bi$ et (d) $Al-5\%Zn-0,1\%Sn$ après 16 h d'immersion dans une solution $NaCl$ à 3%.

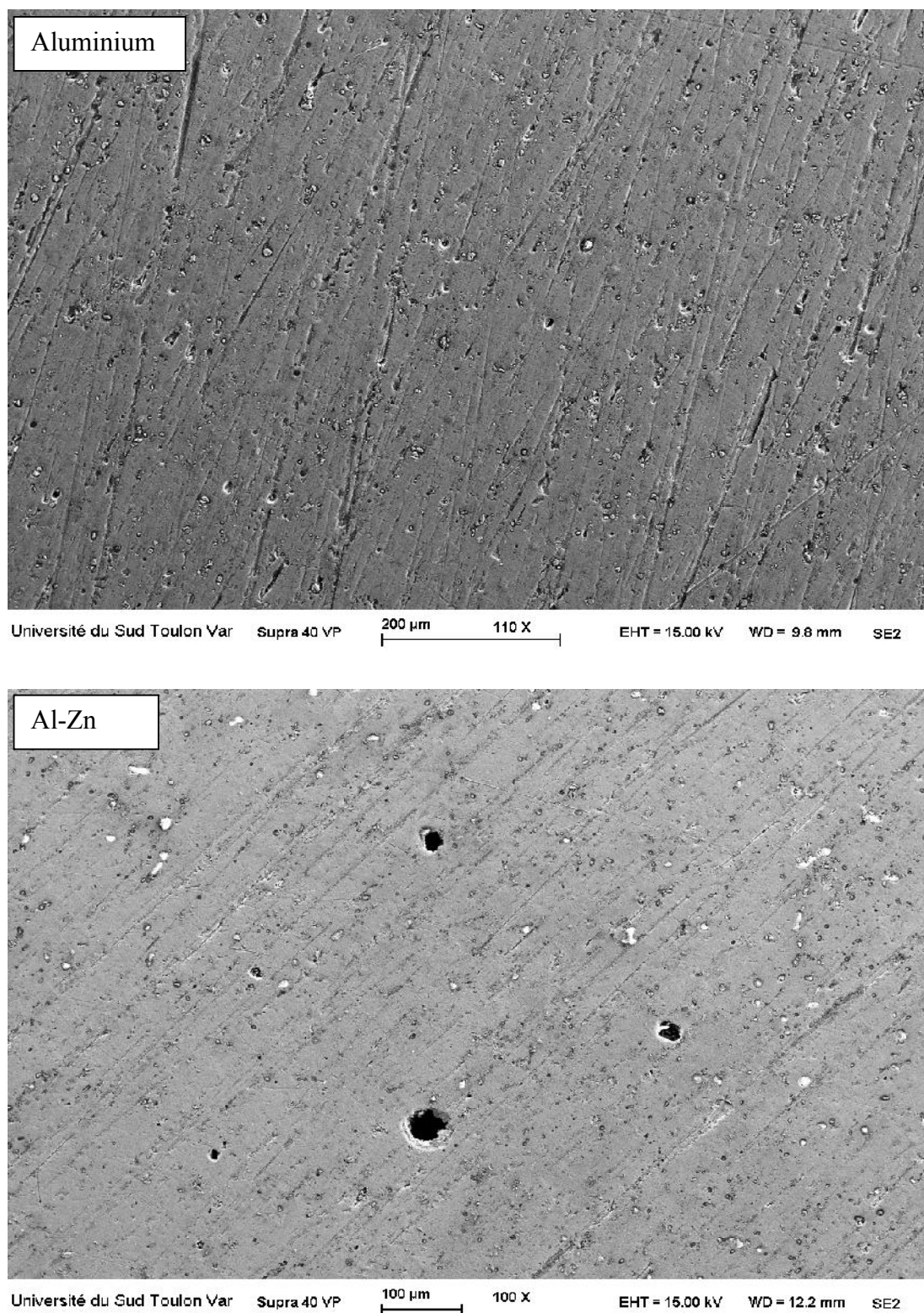


Figure III.B.3.3. (a) Micrographies MEB de l'aluminium, (b) Al-5%Zn après 48 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

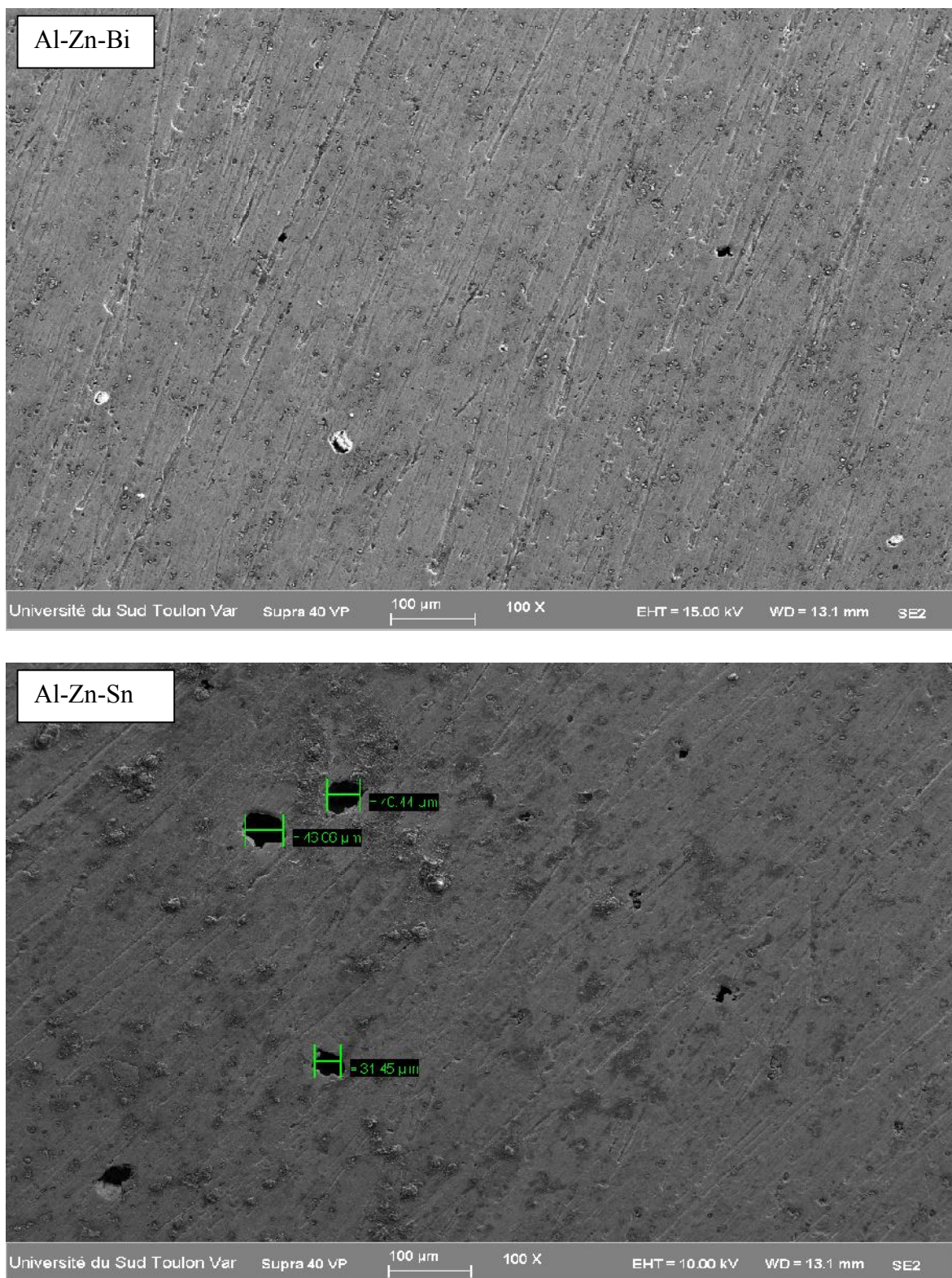


Figure III.B.3.4. (c) Micrographies MEB de $Al5\%Zn-0,1\%Bi$ et (d) $Al-5\%Zn-0,1\%Sn$ après 48 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

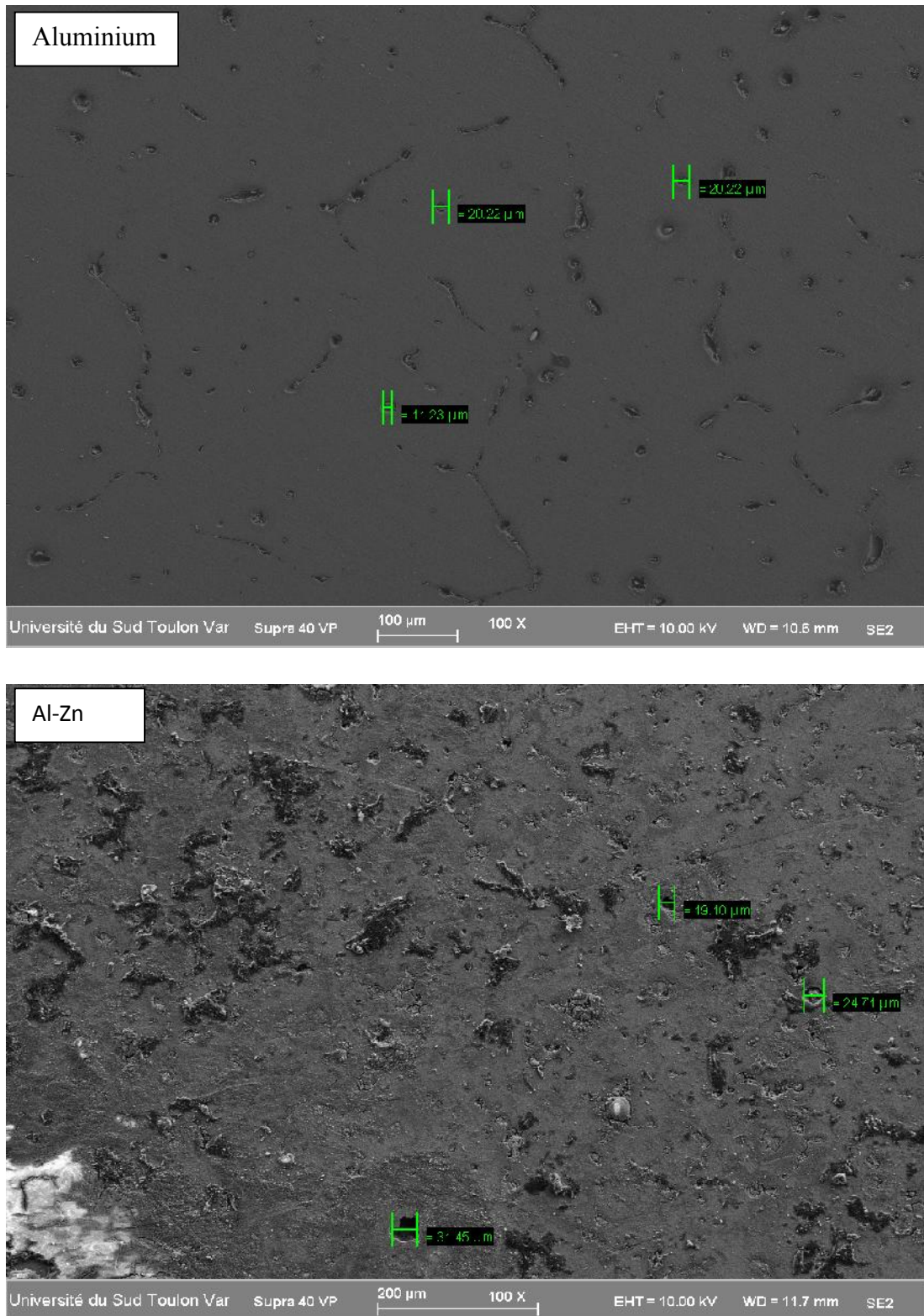


Figure III.B.3.5. (a) Micrographies MEB de l'aluminium, (b) Al-5%Zn après une semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

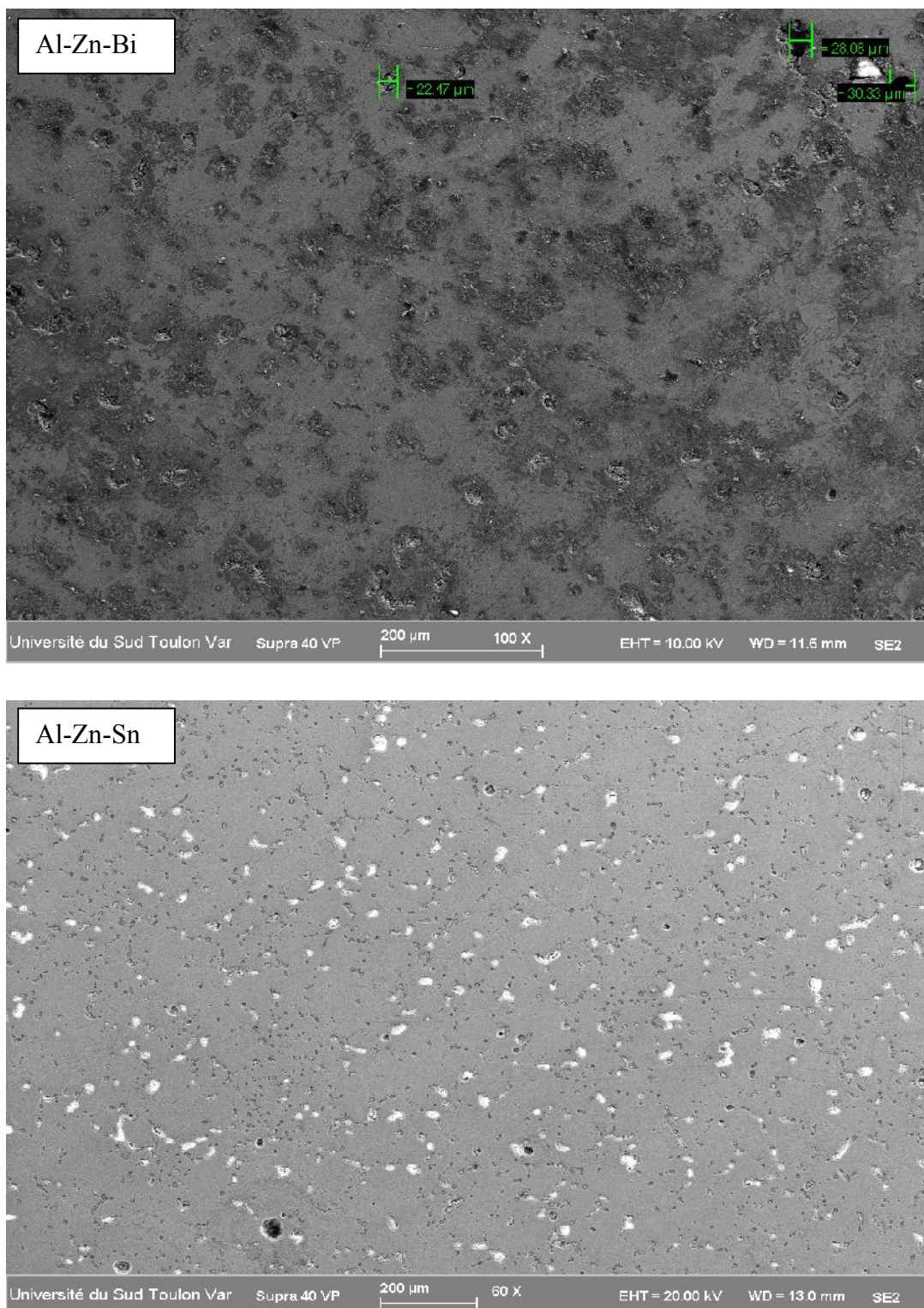


Figure III.B.3.6. (c) Micrographies MEB de $Al5\%Zn-0,1\%Bi$ et (d) $Al-5\%Zn-0,1\%Sn$ après une semaine d'immersion dans une solution $NaCl$ à 3%.

Les figure III.B.3 montrent des micrographies MEB réalisées après 24 h , 48 h et 1 semaine d'immersion dans la solution NaCl à 3%.

Pour ces différents temps d'immersion , on a observé des piqûres sur l'aluminium et ses alliages. Elles sont réparties de manière uniforme sur toute la surface des matériaux, avec une attaque plus prononcée aux joints de grains. Des dépôts blanchâtres caractéristiques des produits de corrosion mélangés à NaCl. sont visibles au niveau des points de corrosion. La taille des piqûres augmente au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente mais sans augmentation significative du nombre de piqûres. Ce phénomène a été rapporté par différents auteurs, entre autres **[Ram84, Jin10, Tam93, Idu77]**.

Le tableau III.B.2, donne le diamètre des piqûres aux différents temps d'immersion. L'alliage Al-Zn-Sn (figure III.B.3) présente le maximum de piqûres avec un diamètre supérieur aux autres alliages ce qui explique le rôle activateur de Sn.

Les figures III.B.4.1, III.B.4.2, III.B.4.3, III.B.4.4, III.B.4.5 et III.B.4.6 présentent l'analyse EDX, nous observons que le plus grand pic obtenu correspond à l'aluminium, mais d'autres pics indiquent également la présence de Zn, Fe, Sn et Bi.

l'analyse de surface EDX de l'alliage Al-Zn présente un enrichissement en Zn dans la piqûre due à l'irrégularité de l'attaque.

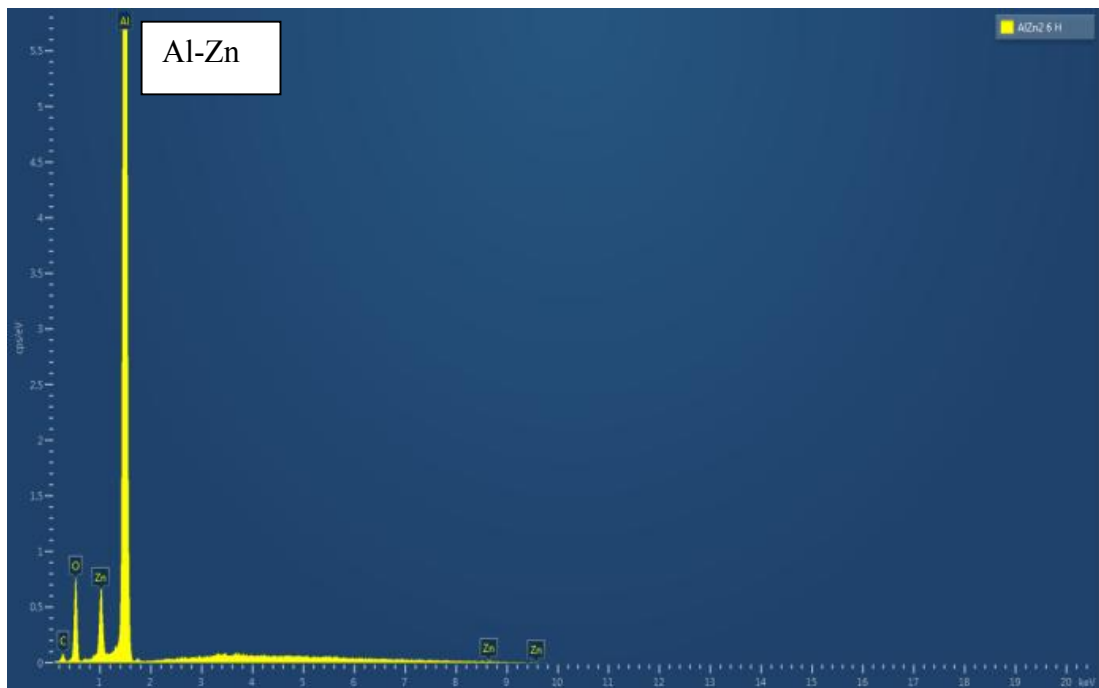
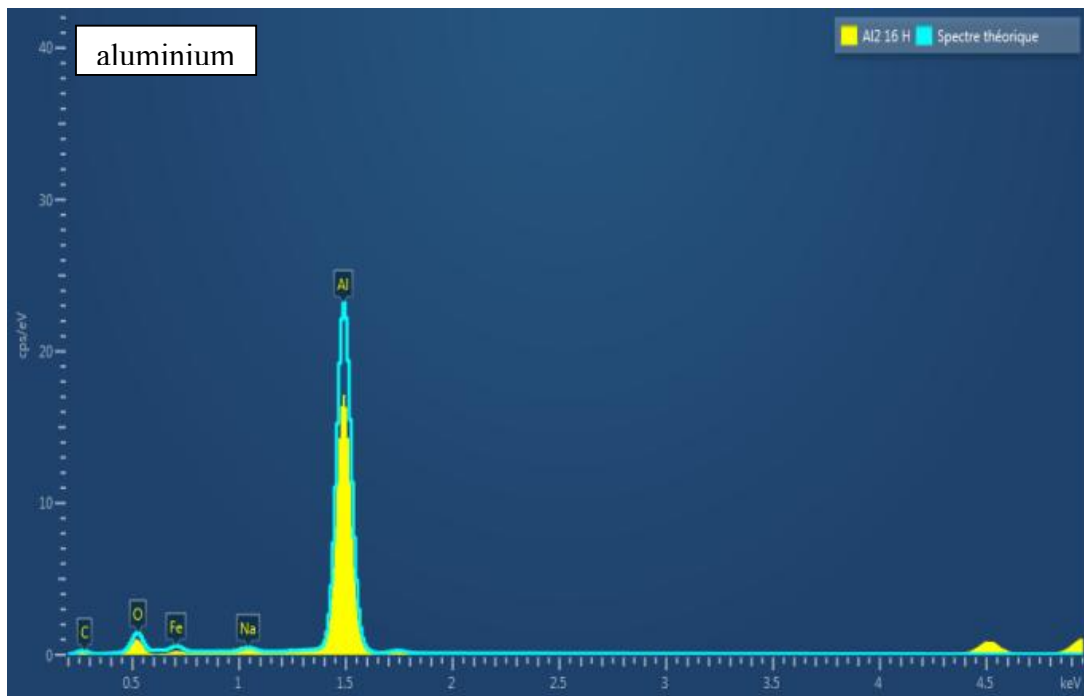


Figure III.B.4.1. (a) EDX de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à 16 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

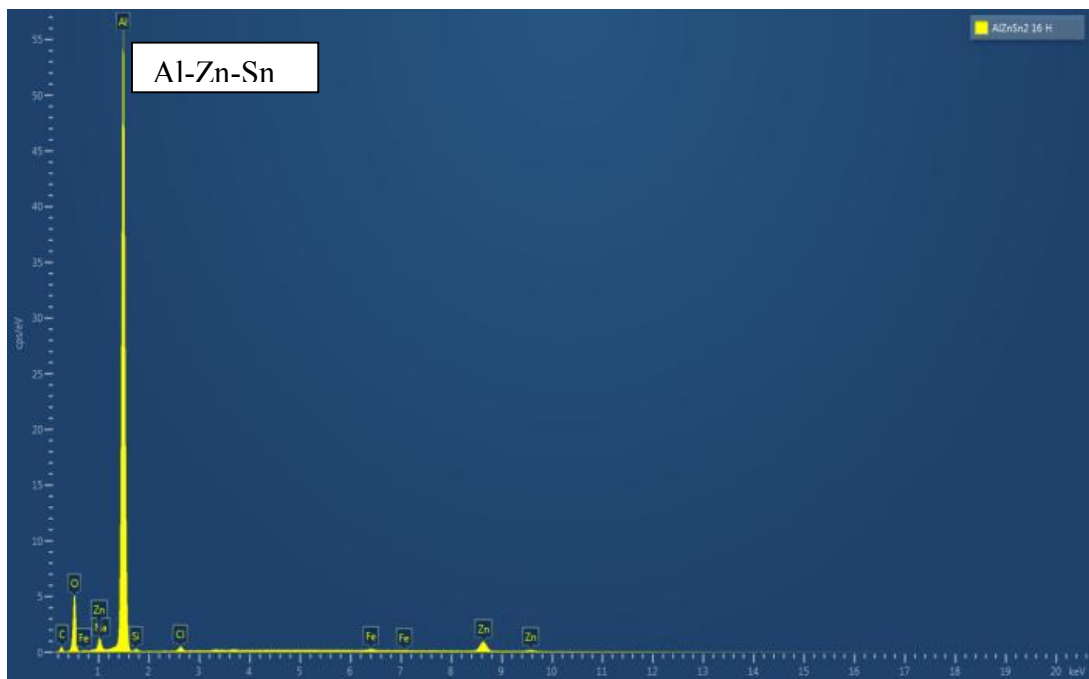
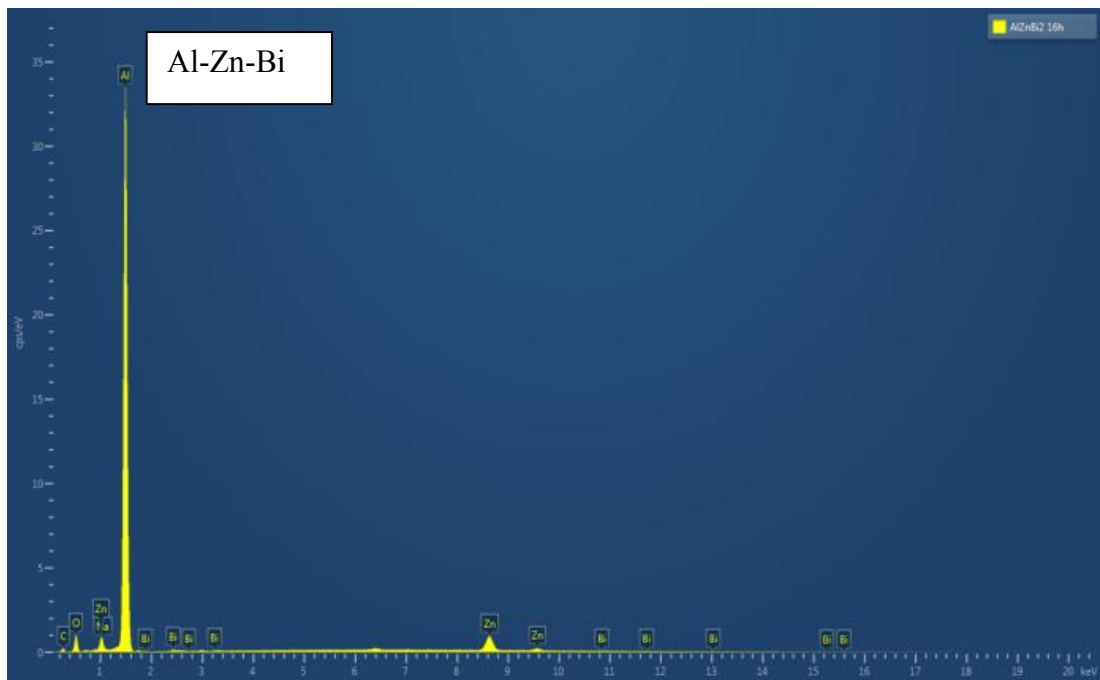


Figure III.B.4.2. (c)EDX de Al-5%Zn-0,1%Bi et (d) Al-5%Zn-0,1%Sn à 16 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

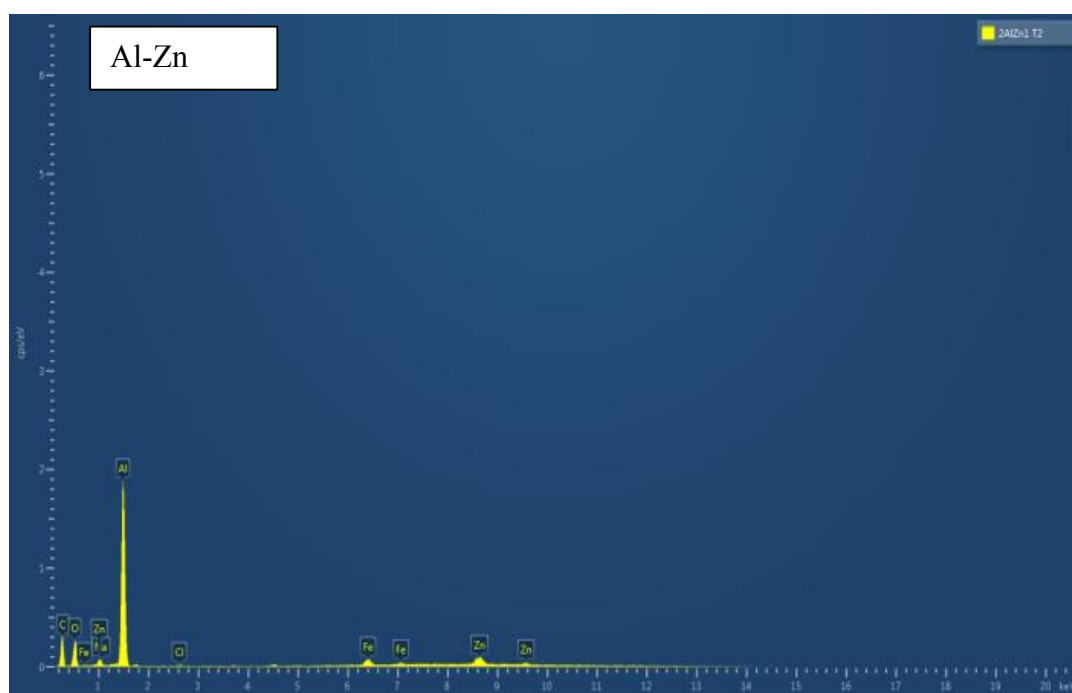
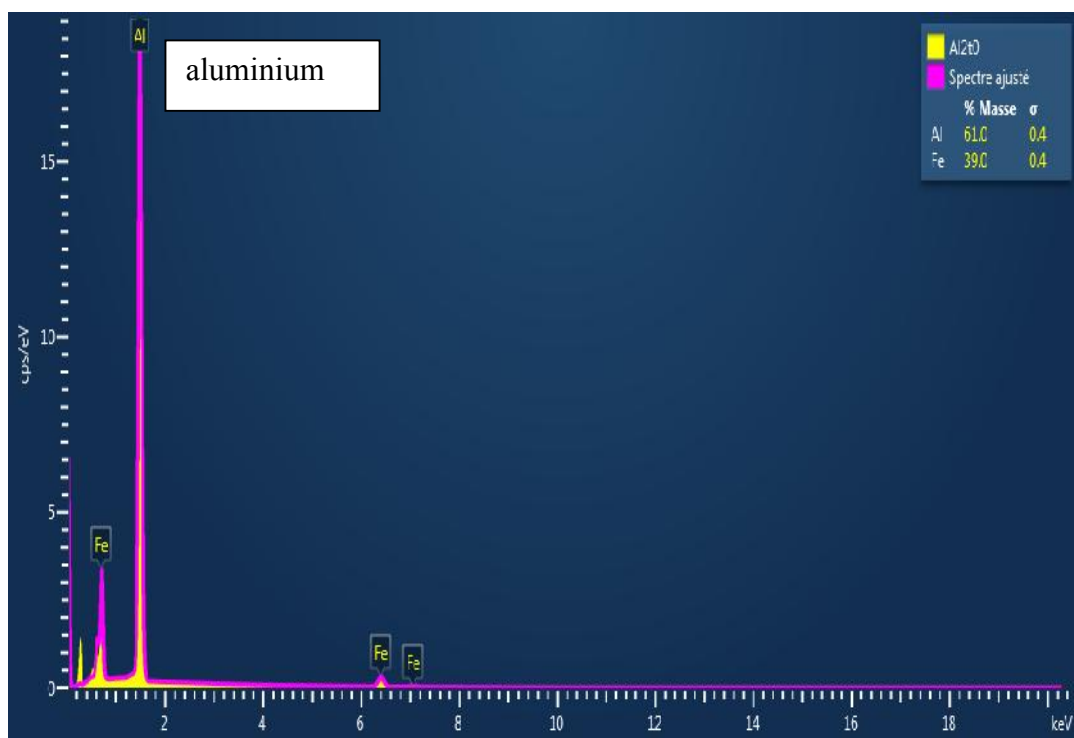


Figure III.B.4.3. (a) EDX de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à 48h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

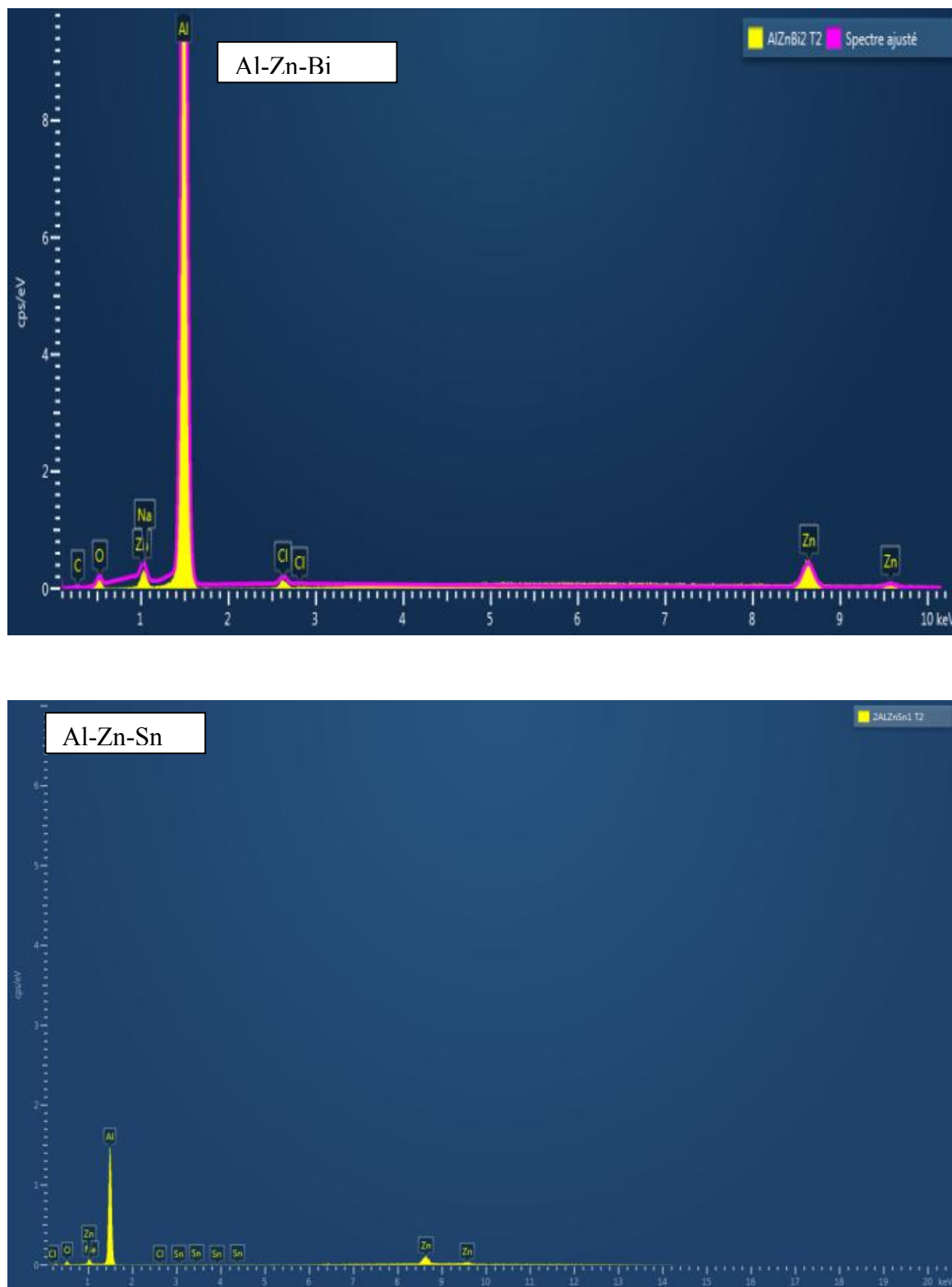


Figure III.B.4.4. (c)EDX de Al-5%Zn-0,1%Bi et (d) Al-5%Zn-0,1%Sn à 48 h d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

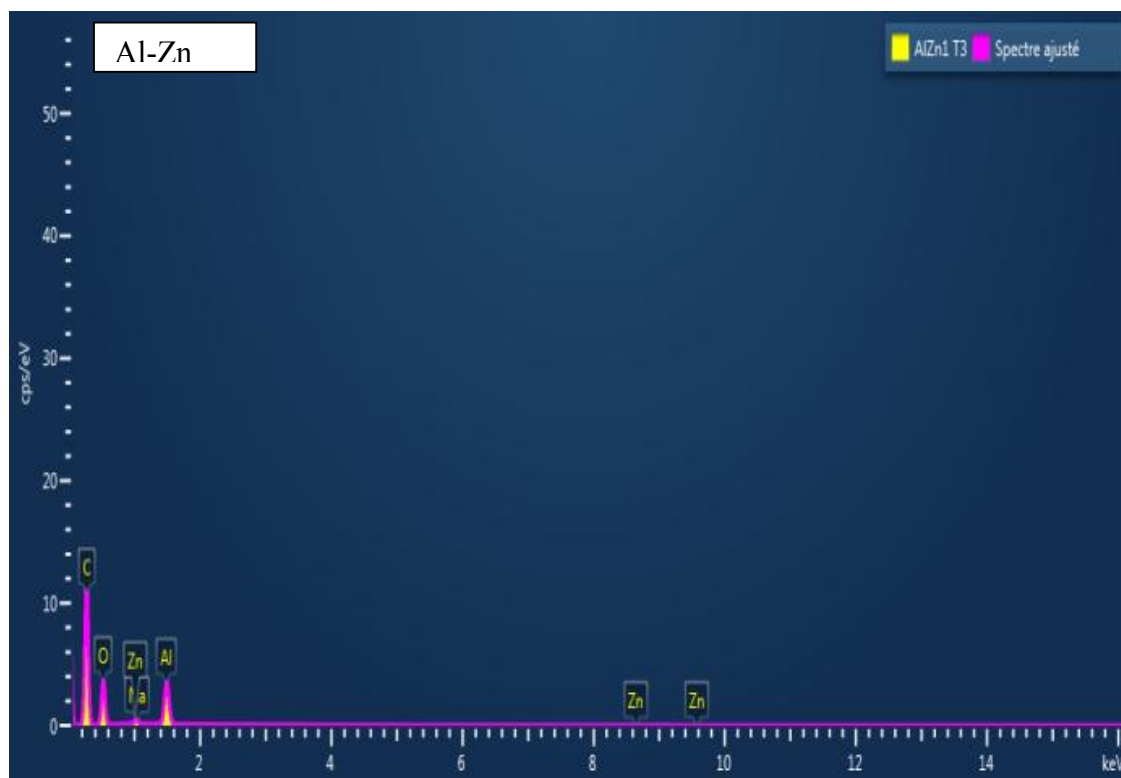
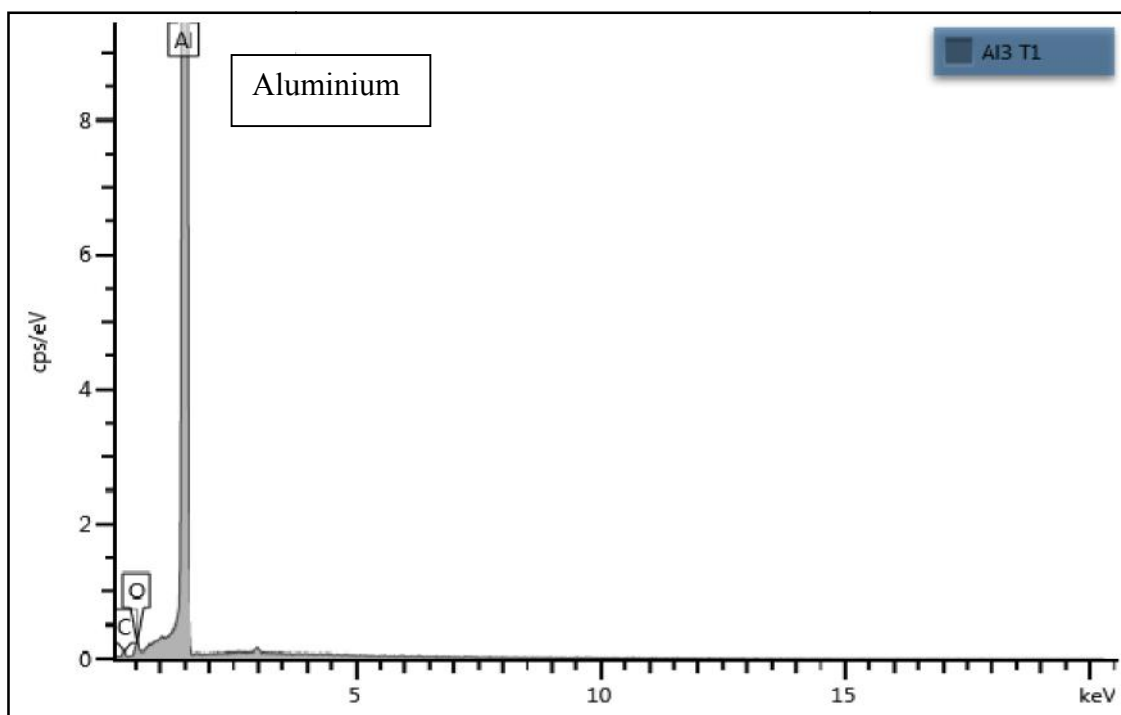


Figure III.B.4.5. (a) EDX de l'aluminium, (b) Al-5%Zn à une semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

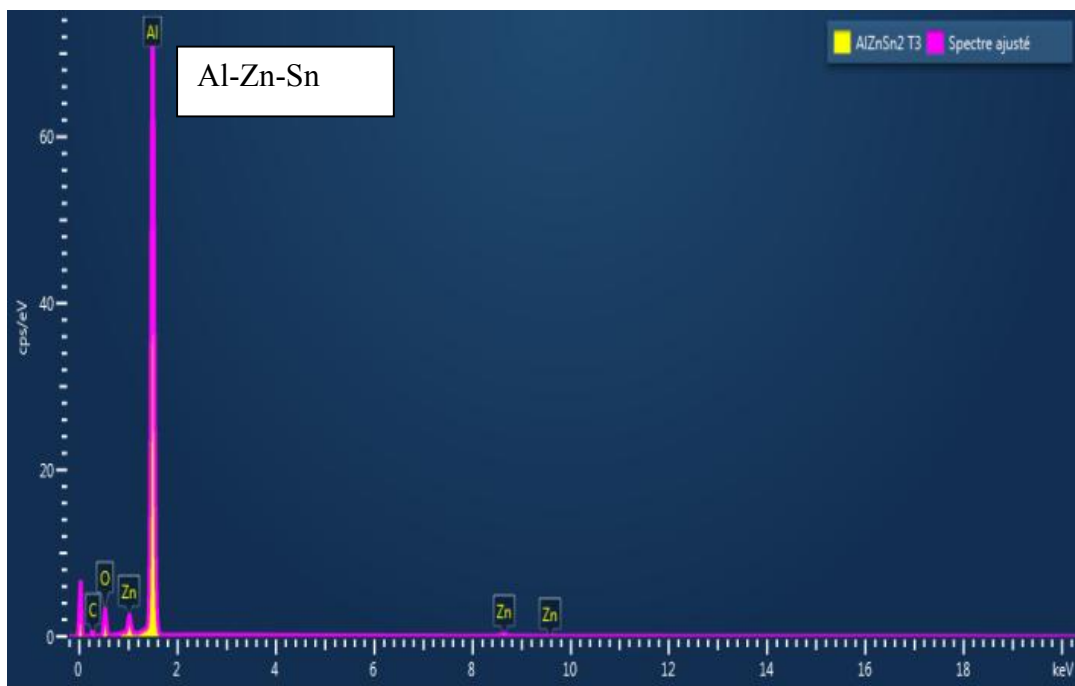
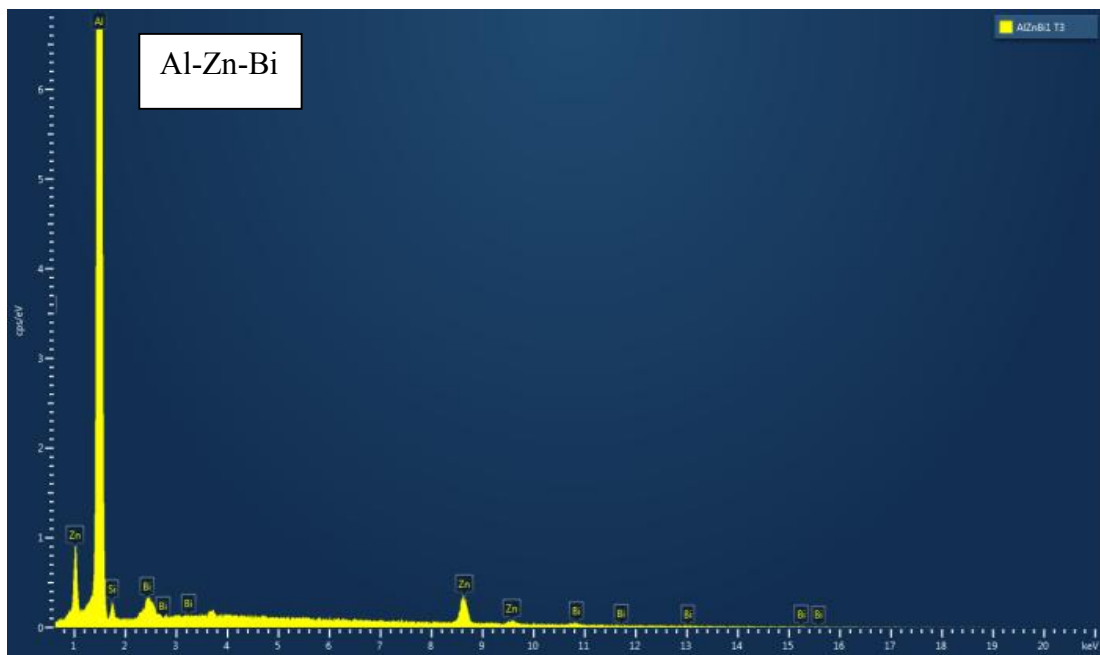


Figure III.B.4.6. (c) EDX de Al-5%Zn-0.1%Bi, (d) Al-5%Zn0.1%Sn à une semaine d'immersion dans une solution NaCl à 3%.

Le tableau III.B.2, donne le diamètre des piqûres aux différents temps d'immersion. L'alliage Al-Zn-Sn présente un diamètre supérieur aux autres alliages ce qui explique le rôle activateur de Sn.

Tableau III.B.2 Diamètres des piqûres de l'aluminium et ses alliages pour différentes durées d'immersion

Al pur et alliages	Temps d'immersion	Diamètre moyen de piqûre (μm)
Al	16 h	16,85
	48 h	15,88
	1semaine	17,22
Al-Zn(b)	16 h	20,59
	48 h	25,58
	1semaine	25,08
Al-Zn-Bi (c)	16 h	20,78
	48 h	19,28
	1semaine	26,96
Al-Zn-Sn (d)	16 h	31,45
	48 h	39,31
	1semaine	31,93

III.B.5. Polarisation potentiodynamique

La figure III.B.5 regroupe les courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium et ses alliages dans NaCl à 3% après immersion pendant une durée déterminée au cours de laquelle le potentiel libre est enregistré ; ces courbes sont

enregistrées à une vitesse de 1mV/s, dans l'intervalle de potentiel $E_{\text{corr}} -250 \leq E \leq E_{\text{corr}} +500$ mV.

Dans le domaine cathodique, les branches de polarisation potentiodynamique de l'aluminium et ses alliages sont caractérisées par un plateau oblique de l'oxygène. Au-delà du potentiel de corrosion, les courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium pur et de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi présentent un potentiel de rupture : E_b de -0,769 V/ECS et -0,984 V/ECS, respectivement. Pour l'alliage Al-Zn on observe une activation continue. Par contre, l'alliage Al-Zn-Sn présente un faible ralentissement du mécanisme de dissolution dans la gamme de potentiel -1,111 à -1,044 V/ECS suivie d'une dissolution continue. Le potentiel de rupture E_b , correspond au potentiel de rupture de la matrice ou à la propagation de la corrosion par piquûres.

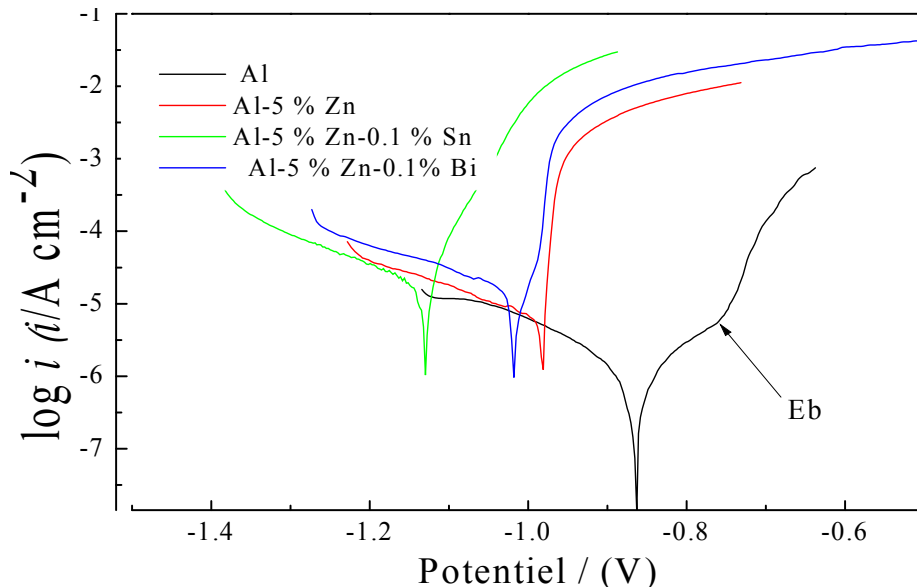


Figure III.B.5. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn immergés pendant 30 minutes dans NaCl 3%.

Notre objectif est d'améliorer l'activation du binaire Al-Zn utilisé comme anode sacrificielle. Cette activation peut résulter de l'accélération de la vitesse de réduction de l'oxygène ou par un effet catalytique de l'état de surface du matériau anodique [Sin06]. Pour montrer l'effet catalytique des éléments d'alliages sur l'aluminium, il est nécessaire de représenter la variation de $\log(i)$ en fonction de la polarisation π (figure.III.B.6). Cette figure montre clairement que la vitesse de réduction du dioxygène dissous dépend, pour une surtension donnée, de la composition du matériau.

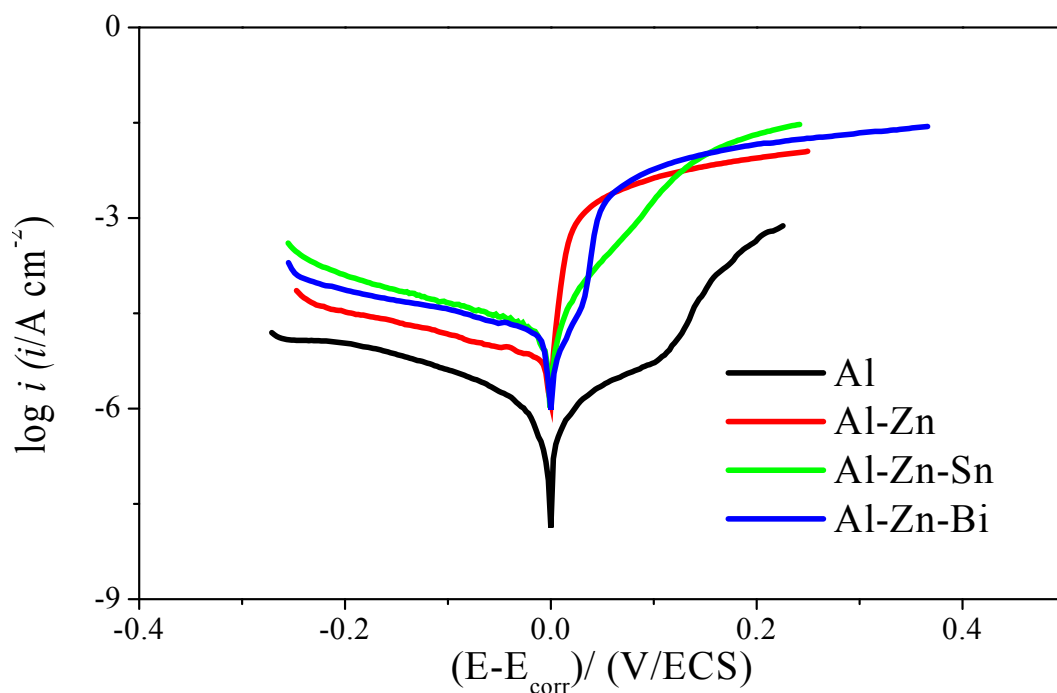


Figure III.B.6. Courbes de polarisation semi-logarithmique de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn, après une immersion de 30 minutes dans NaCl 3%.

La figure III.B.6 montre un effet catalytique de Sn sur la réduction de l'oxygène au contact du binaire Al-5%Zn. Cet effet catalytique est mis à profit pour compenser la diminution de la concentration de l'oxygène avec la profondeur de l'eau de mer.

III.B.5.1. Détermination des paramètres électrochimiques de Al et ses alliages

La compilation de la figure III.B.5 est résumée dans le tableau III.B.3.

Tableau III.B.3. Variation de E_{corr} et de i_{corr} de Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn immergés dans NaCl 3% pendant 30 minutes.

échantillons	$t /$ mn	E_{OCP} /(V/ECS)	E_{corr} (V/ECS)	$i_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	Eb(V/ECS)
Al	30	-0,814	-0,886	0,716	-0,769
Al-Zn	30	-0,988	-0,981	3,45	-
Al-Zn-Bi	30	-1,003	-1,018	5,20	-0,984
Al-Zn-Sn	30	-1,130	-1,120	17,35	-

Les valeurs des potentiels de corrosion, enregistrées pour l'aluminium et ses alliages, après 30 minutes d'immersion dans la solution NaCl à 25°C, révèlent que l'alliage Al-5%Zn -0,1%Sn présente le potentiel de corrosion le plus cathodique et le courant de corrosion le plus élevé.

D'après le tableau III.B.3, on peut classer les quatre échantillons par ordre d'activité croissante selon la série suivante :

$$\text{Al} < \text{Al-5\%Zn} < \text{Al-5\%Zn-0,1\%Bi} < \text{Al-5\%Zn-0,1\%Sn}$$

III.B.5.2. Etat de surface après polarisation

Les micrographies de l'aluminium et ses alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn réalisées après polarisation potentiodynamique en milieu NaCl à 3% (30minutes) (figure.III.B.7) mettent en évidence la présence de piqûres (plusieurs centaines de micromètres de diamètre). En revanche, aucune piqûre n'est observée sur l'aluminium pur. Les piqûres sont plus importantes pour les ternaires Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn. Cela indique que ces ternaire sont plus réactifs, ce qui les rends mieux appropriés pour l'utilisation comme anodes sacrificielles. Les mêmes observations ont été faites par Ezuber et all [Ezu08] sur l'alliage Al-5%Zn dans les mêmes conditions.

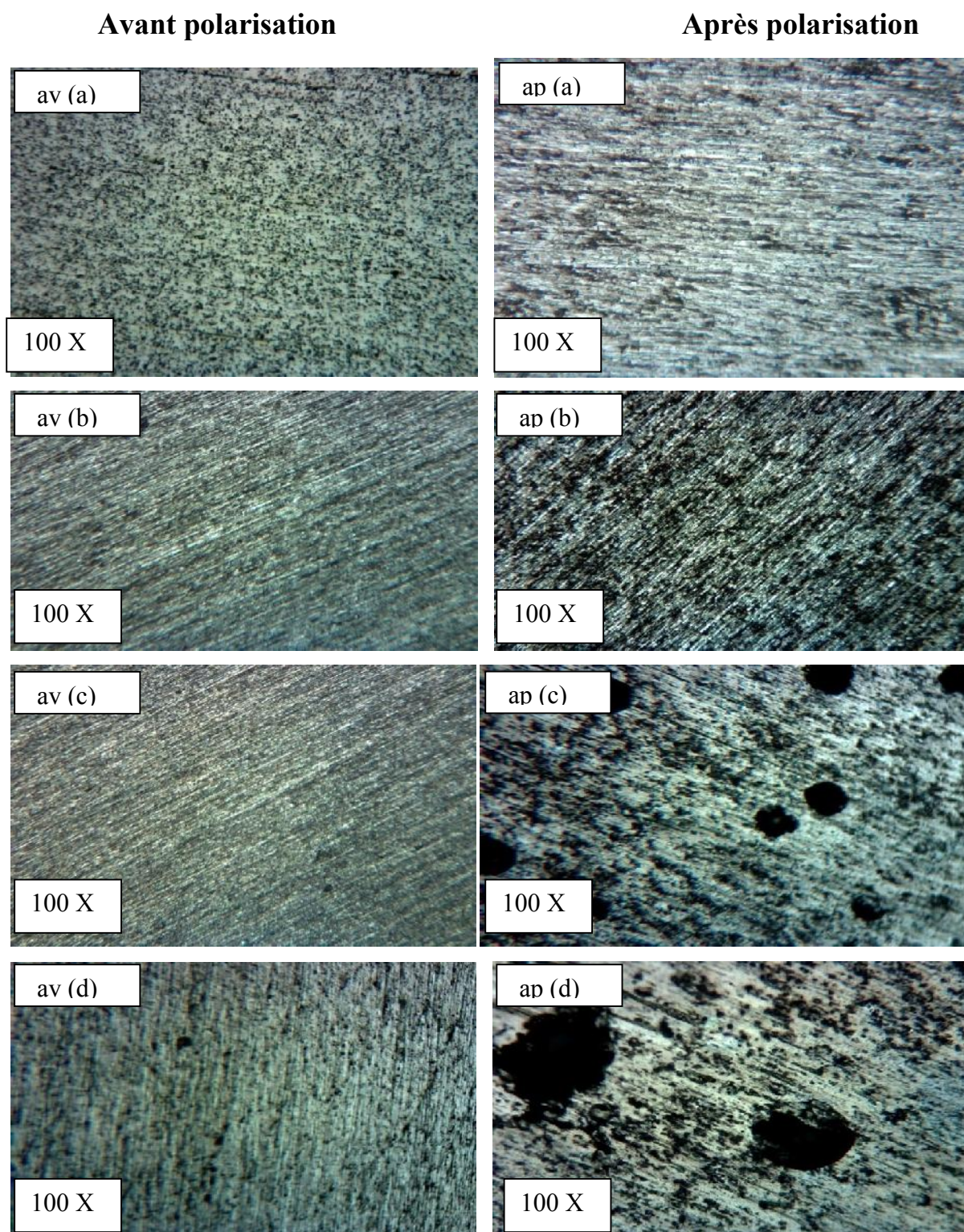


Figure III.B.7. (a) Micrographies optiques de l'aluminium pur, (b) Al-5%Zn, (c) Al-5%Zn-0,1%Bj et (d) Al-5%Zn-0,1%Sn avant et après polarisation dans le milieu NaCl à 3%

L'eau de mer se compose principalement de 3 % de NaCl du et de beaucoup d'autres ions. Les ions chlorures sont agressifs et pourraient facilement pénétrer le film passif ce qui provoque la dissolution du substrat d'aluminium.

L'histogramme de la figure III.B.8 donne l'évolution de E_{corr} et i_{corr} en fonction de la composition de l'électrode sacrificielle: (1)Al, (2) Al-5%Zn et (3)Al-5%Zn-0,5%Sn. L'évolution du potentiel de corrosion et celle du courant de corrosion montrent que le ternaire Al-5%Zn-0,1%Sn est beaucoup plus réactif que les autres matériaux.

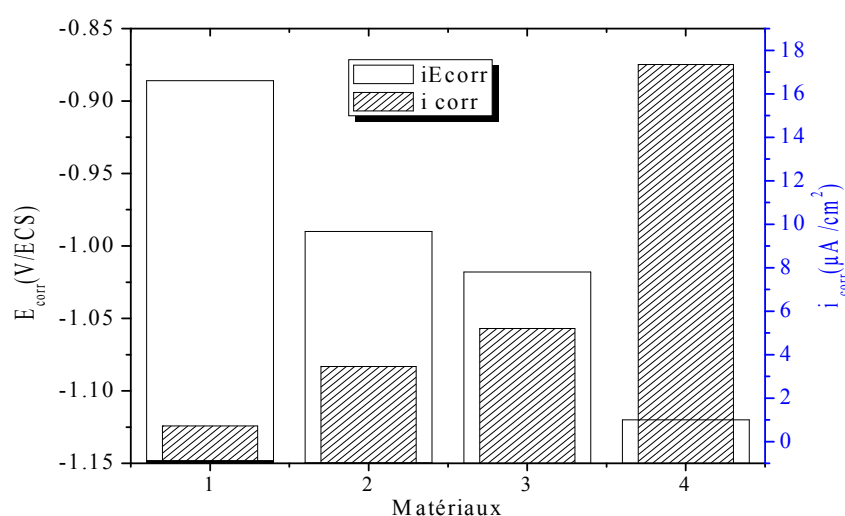


Figure III.B.8. Histogramme de E_{corr} et i_{corr} après 30 minutes d'immersion dans NaCl 3% ;(1) aluminium, (2) Al-5%Zn, (3) Al-5%Zn-0,1%Bi, (4) Al-5%Zn-0,1%Sn.

III.B.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet en effet de séparer les diverses contributions du mécanisme de corrosion [Jin09, Lam99, Ami09, Bet09, que08, Bes92]. Les phénomènes rapides sont observés aux hautes fréquences tandis que les phénomènes plus lents sont analysés aux plus faibles fréquences [Rei06, Emr00, Lam99, Bret89, Bret90, Bret92].

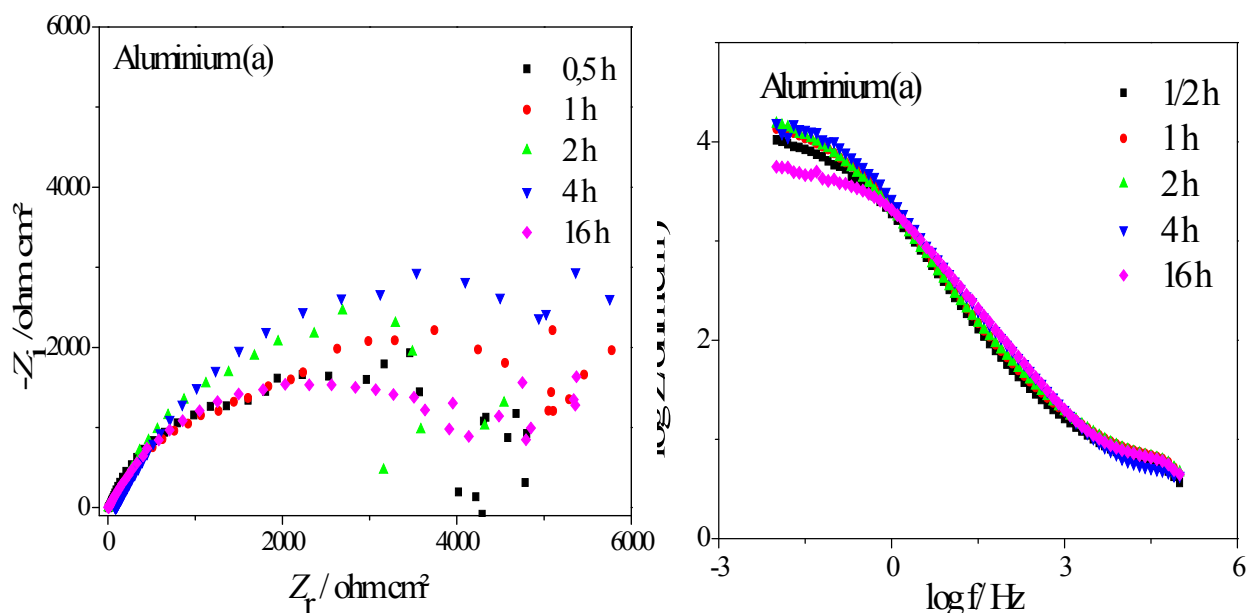
III.B.6.1. Aluminium non allié

Les diagrammes d'impédance électrochimique pour l'aluminium non allié au contact d'une solution NaCl 3%, aérée, tracés au potentiel de corrosion et pour différents temps d'immersion, sont représentés sur les figures III.B.9 (a), (a') et (a'').

Les diagrammes de Nyquist sont constitués d'une seule boucle capacitive en haute fréquence (HF). En effet une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure.III.B.9 (a') et (a'')).

La boucle capacitive à haute fréquence est attribuée à la réaction de transfert de charge à l'interface entre la surface du métal et le milieu corrosif.

Le diamètre de la boucle capacitive aux hautes fréquences augmente avec la durée d'immersion (1/2-4 h) et diminue après 16 h d'immersion, cela signifie que la couche d'oxyde de Al_2O_3 ou de produits de corrosion croît puis se redissout après 16 h d'immersion, en accord avec les résultats obtenus à partir des mesures de polarisation potentiodynamique stationnaires. Nous notons que pour l'intervalle de temps d'immersion ($\frac{1}{2}$ -4 h), le déphasage est de -70° environ alors qu'il diminue après 6 heures d'immersion à -60° .



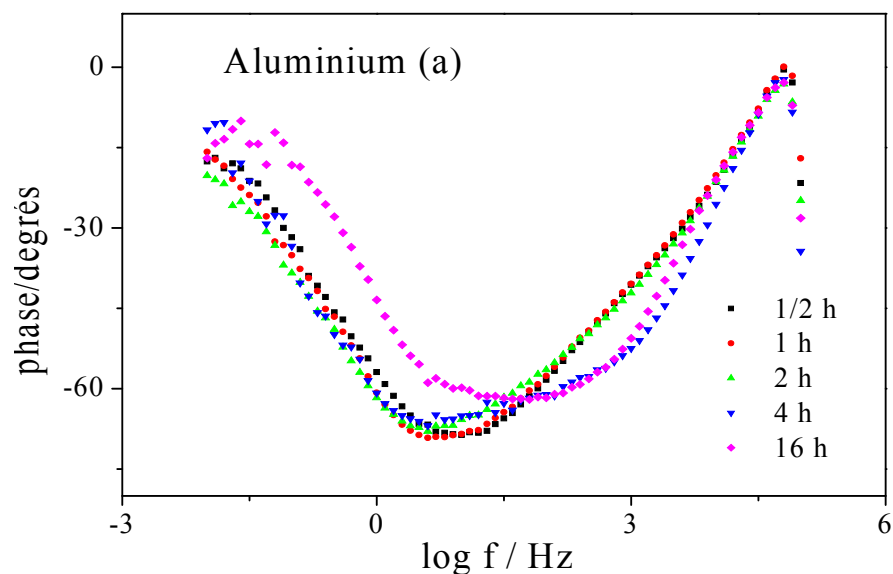


Figure.III.B.9. (a) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de *Al(a)*, tracés à E_{corr} , en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

III.B.6.1.a. Interprétation des résultats

Les paramètres cinétiques relevés au potentiel de corrosion des diagrammes d'impédances sont reportés dans le Tableau III.B.4.

Nous constatons que les valeurs de résistance de transfert de charges (R_{tc}) sont comparables aux valeurs de résistance de polarisation (R_p) déterminées par la méthode de Stern et Geary, ceci nous permet de confirmer le mécanisme de transfert de charges pour le processus de corrosion.

Tableau III.B.4 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'aluminium dans NaCl à 3% à différents temps d'immersion.

Métal	t /heure	n $0 \leq n \leq 1$	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc} / k\Omega \text{ cm}^2$	$CPE_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$
Al	0,5	0,74	8,35	5,1	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	1	0,76	50,76	7,0	$9,7 \cdot 10^{-5}$
	2	0,69	8,53	7,3	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	4	0,72	88,24	9,1	$8,4 \cdot 10^{-5}$
	16	0,73	5,713	5,2	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} augmentent régulièrement jusqu'à 4 h d'immersion puis diminuent, après 16 h d'immersion. La diminution de R_{tc} est attribuée à la dégradation de la couche formée à la surface de Al.

La valeur de n , facteur de d'hétérogénéité est déterminée à partir de la pente de la droite $\log(-Z_{im}) = f(\log t)$.

III.B.6.1.b. Circuit électrique équivalent

L'exploitation des diagrammes de SIE nécessite une modélisation de l'interface matériau/électrolyte à l'aide d'un circuit électrique équivalent qui permet une réelle approche physique du phénomène de corrosion étudié. Ce circuit, utilisé est conforme aux travaux de Conde et Keddam [Con00, Ked97, Ami09] (figure.III.B.10).

(a)

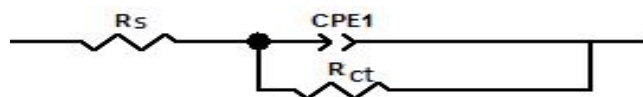


Figure.III.B.10. Circuit électrique équivalent au transfert de charge à l'interface Al/NaCl 3%

Le circuit électrique ci-dessus est classiquement utilisé pour expliquer l'état de l'interface lorsque les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist sont constitués d'une boucle capacitive bien définie, légèrement aplatie (*Figure.III.B.9*).

III.B.6.2. Alliage Al-5%Zn

Les diagrammes d'impédances électrochimiques en représentation de Nyquist et Bode tracés au potentiel de corrosion pour l'alliage Al-5%Zn à différents temps d'immersion dans une solution aérée NaCl à 3% sont présentés sur la figure III.B.11.

Les diagrammes de Nyquist sont constitués d'une boucle capacitive hautes fréquences (HF) et d'un arcs inductifs aux basses fréquences (BF).

La taille des spectres diminue régulièrement avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à 4h, puis augmente, après 16 h d'immersion. Cette augmentation traduit une meilleure résistance à la corrosion.

La boucle inductive, fréquemment observée sur les spectres d'impédance de l'aluminium et ses alliages dans la solution NaCl à 3% est attribuée aux processus de relaxation d'espèces adsorbées à l'interface [**Shi07, Jin10, Jun11, Jun11a, Man93, Zha09, Dew96, Bes92, Bes92, Man93**]. La dépression des demi-cercles dans les diagrammes de Nyquist est attribuée dans la littérature [**Jor06, Dew96, Bai9, Zha093**] à différentes origines: l'hétérogénéité de la surface, la rugosité de surface et même l'existence de deux processus différents ayant pratiquement le même temps de relaxation.

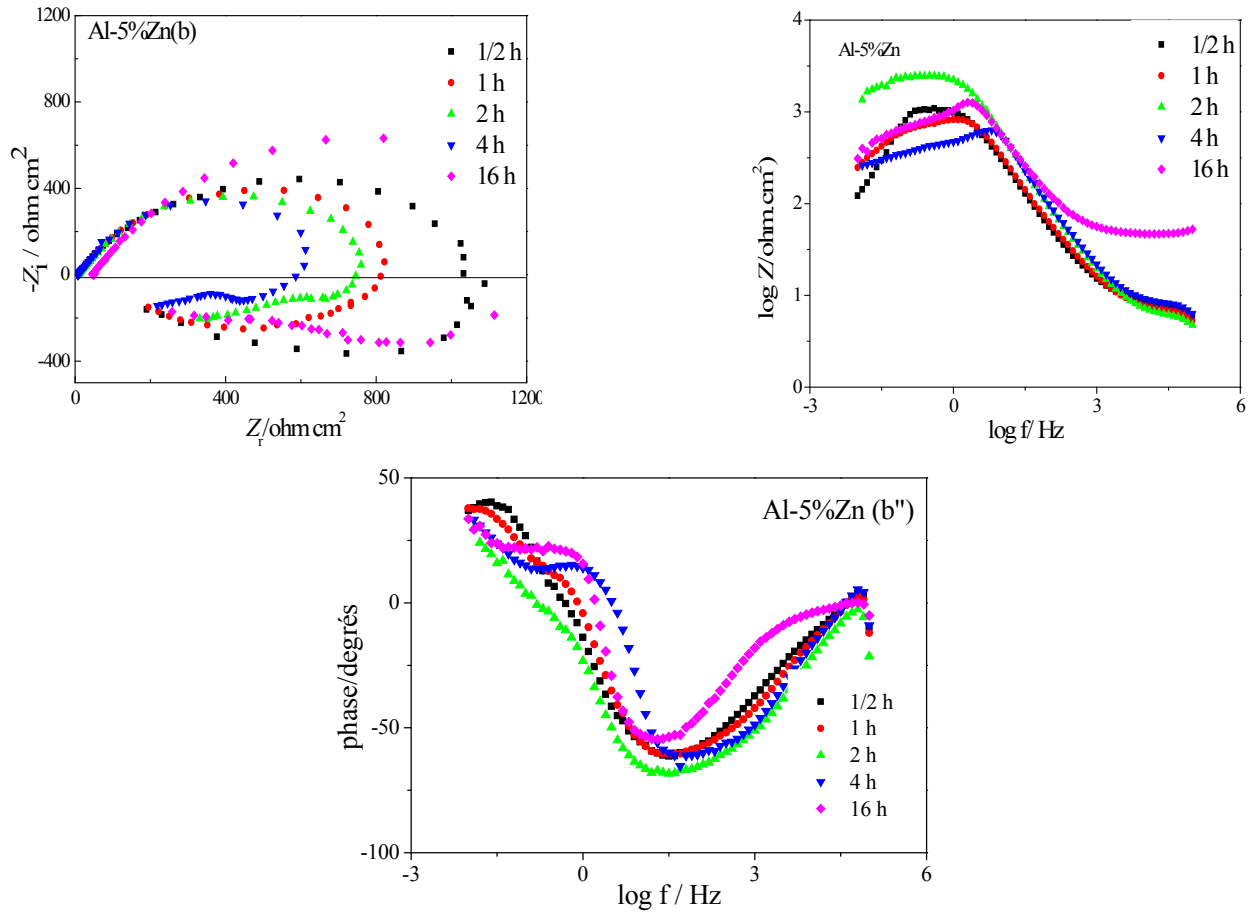


Figure III.B.11. (b) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de Al-5%Zn (b), tracés à E_{corr} , en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

III.B.6.2.a. Interprétation des résultats

La valeur de R_{tc} (Tableau III.B.5) diminue avec le temps d'immersion jusqu'à 4 h, puis augmente au-delà de 4 h. Cette augmentation de la résistance peut être expliquée par la formation des produits de corrosion à la surface de l'alliage. La même variation de R_{tc} est notée par Jingling et al sur l'alliage Al-Zn-In-Mg-Ti [Jin10]. Jingling et al [Jin10] ont trouvé les mêmes valeurs de R_{tc} pour le temps de 5 min et 10 h respectivement, 1258 et 840 $\Omega \text{ cm}^2$. Les paramètres L_1 , L_2 , R_1 et R_2 correspondent aux paramètres de piqûration [Jun11]. La valeur la plus élevée de R correspond à la plus faible vitesse de corrosion, ce qui se traduit par une bonne adhésion de la couche adsorbée à la surface de l'alliage.

Tableau III.B.5. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn dans NaCl à 3% à différents temps d'immersion.

Alliage	t /heure	n $0 \leq n \leq 1$	R_s / Ω cm^2	$R_{tc} /$ $\text{k}\Omega$ cm^2	$CPE_1 /$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	L_1 kH cm^2	$R_1 /$ Ω cm^2	L_2 kH cm^2	$R_2 /$ $\text{k}\Omega$ cm^2
Al-Zn	0,5	0,76	7,0	1,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,9	431,1	-	-
	1	0,90	7,78	0,83	$4,7 \cdot 10^{-5}$	2,7	244,3	-	-
	2	0,92	9,45	0,78	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,8	300	4,0	1,2
	4	0,89	8,88	0,67	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,13	130	2,6	0,59
	16	0,85	48,59	1,3	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,6	203,9	3,0	0,68

III.B.7.2.b. Circuit électrique équivalent

Pour les temps d'immersion ≤ 2 h, le circuit électrique équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn est constitué de deux composants, celui de la double couche, traduit par l'élément CPE1 et celui du phénomène d'adsorption traduit par l'inductance L1. Pour des immersions plus longues, 4 et 16 h, un autre phénomène d'adsorption est apparu (figure III.B.12).

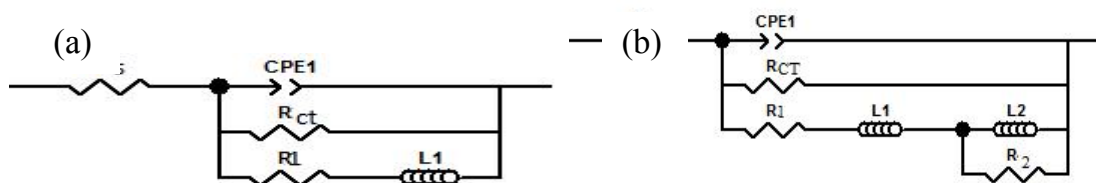


Figure III.B.12. Schéma du circuit électrique équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn pour différents temps d'immersion (a) 1/2h, 1h, 2h (b) 4h, 16h

III.B.6.3. Cas de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn

Les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et Bode de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn, tracés au potentiel de corrosion, pour différents temps d'immersion, sont représentés dans la Figure III.B.13.

Le diagramme après 30 minutes d'immersion présente une boucle capacitive de grand diamètre, aux hautes fréquences (HF). Après une immersion de 2 h nous observons l'apparition d'une deuxième boucle, mal séparée de la première. L'évolution de ces boucles, dans les 4 premières heures d'immersion, montre une croissance de leur diamètre. Au delà de 4 heures d'immersion, on note l'apparition d'une deuxième boucle capacitive aux basses fréquences (BF).

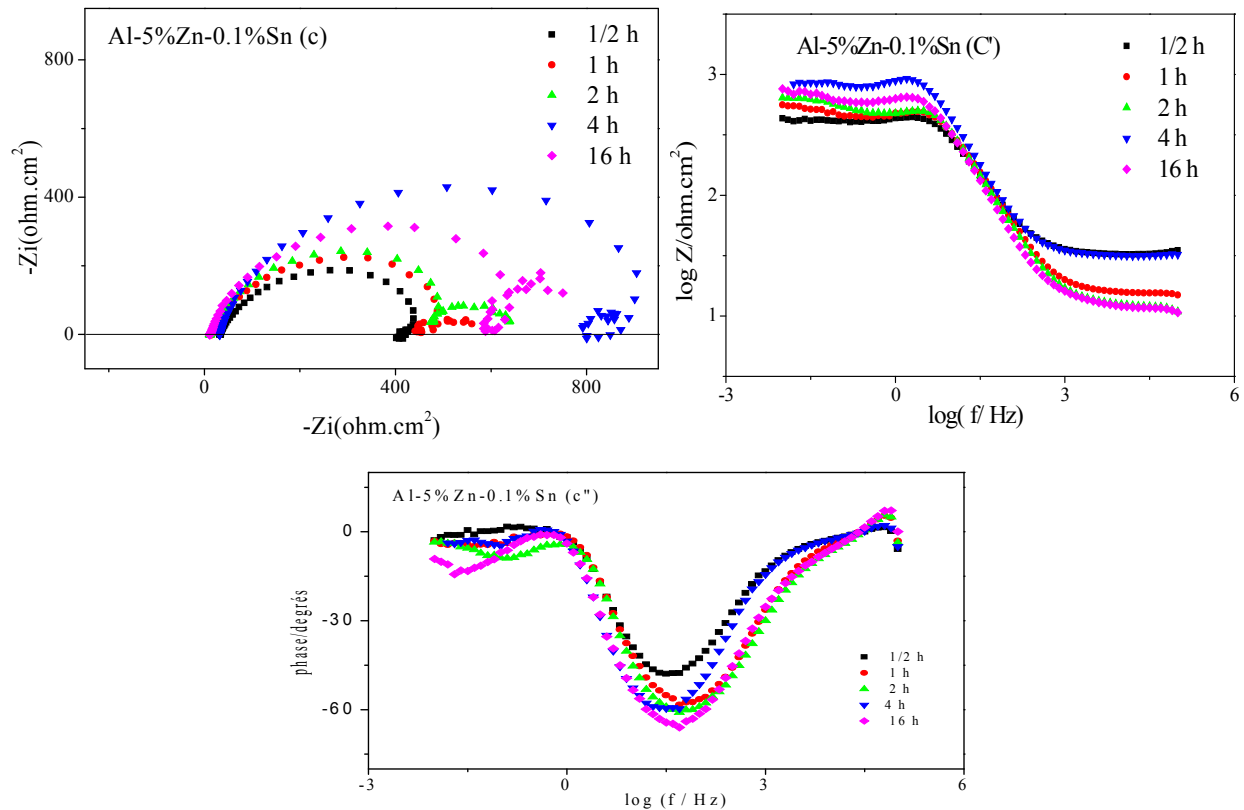


Figure III.B.13. (c) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de Al-5%Zn-0,1%Sn, tracés à E_{corr} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

La deuxième boucle capacitive est généralement reliée à la formation d'un nouveau produit de corrosion, généralement cette deuxième boucle est relié aux transport de masse [Cab95].

III.B.6.3.a. Interprétation des résultats

La valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} augmente régulièrement jusqu'à 10 h d'immersion, après elle diminue (figure III.B.13.a). L'augmentation de R_{tc} est attribuée à la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'alliage, et sa diminution explique la destruction de cette couche. Par contre l'évolution de CPE en fonction du temps d'immersion suit le chemin inverse (figure III.B.13.b), elle diminue jusqu'à 10 h d'immersion, puis elle augmente. En effet les valeurs des CPE obtenues (Tableau III.B.6), rejoignent celles enregistrées par Junguang [Jin10].

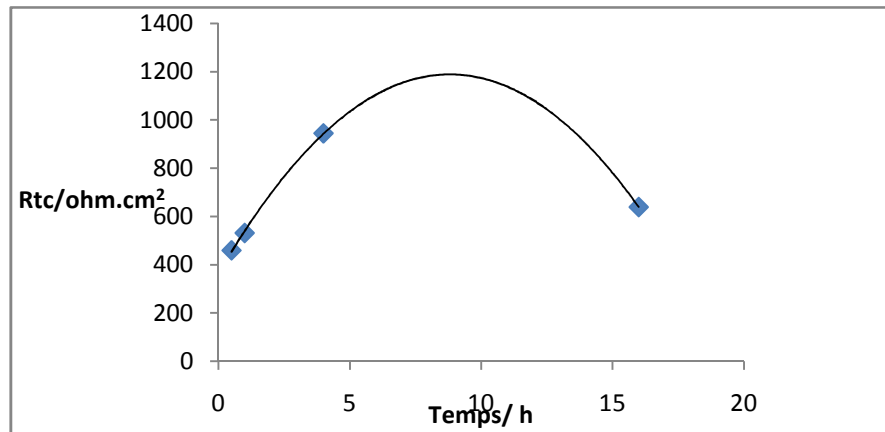


Figure III.B.13.a. Effet du temps d'immersion sur la résistance de transfert de charge déduite de la méthode d'impédance électrochimique de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn dans NaCl 3%.

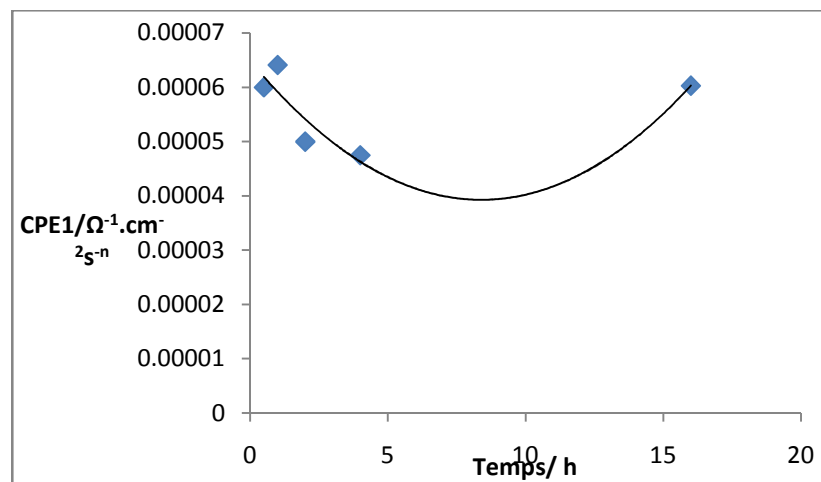


Figure III.B.13.b. Effet du temps d'immersion sur la capacité de la double couche déduite de la méthode d'impédance électrochimique de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn dans NaCl 3%.

Tableau III.B.6. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn dans NaCl à 3% à différents temps d'immersion

Alliage	$t/$ heure	n $0 \leq n \leq 1$	$R_s /$ $\Omega \text{ cm}^2$	R_{tc}/Ω cm^2	$CPE_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$CPE_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$	R_3/Ω cm^2	n
Al-5%Zn-0,1%Sn	0,5	0,87	39,00	460	$6,00.10^{-5}$	-	-	-
	1	0,85	15,66	532	$6,41.10^{-5}$	-	-	-
	2	0,9	13	481	$5,00.10^{-5}$	0,015	165	0,99
	4	0,9	32,14	944	$4,75.10^{-5}$	-	-	-
	16	0,9	12,93	639	$6,03.10^{-5}$	-	-	-

III.B.6.3.b. Circuit électrique équivalent

Le schéma (a) est classiquement utilisé pour modéliser une interface lorsque les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist sont constitués d'une unique boucle capacitive bien définie (Figure III.B.14).

Le schéma (b) est utilisé pour modéliser l'état de l'interface après 2 h d'immersion.

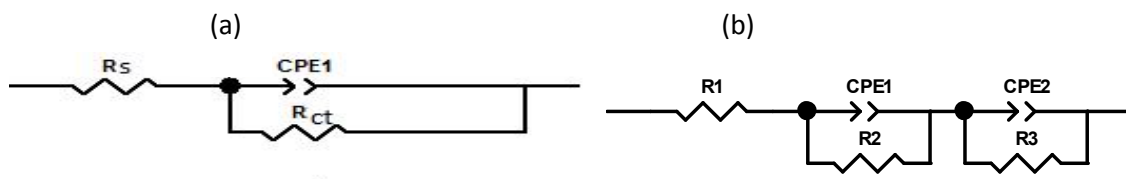


Figure III.B.14. Schéma du circuit électrique équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn à différents temps d'immersion (a) $\frac{1}{2}$ h, 1 h, 4 h et 16 h (b) 2 h.

III.B.6.4 . Cas de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi

Les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et Bode pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi tracés au potentiel de corrosion, pour différents temps d'immersion sont représentés sur la figure III.B.15.

L'allure du diagramme de Nyquist obtenu pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi est comparable à celui de l'alliage Al-5%Zn. Néanmoins, l'élément bismuth a fait diminuer la taille du spectre d'impédance. La courbe Nyquist présente une boucle capacitive hautes fréquences (HF) et une boucle inductive aux basses fréquences (BF). La boucle capacitive est attribuée au transfert de charge alors que la boucle inductive est attribuée à la relaxation des espèces adsorbées sur la surface.

Le diamètre des boucles d'impédance augmente avec l'augmentation du temps d'immersion, traduisant ainsi une meilleure protection.

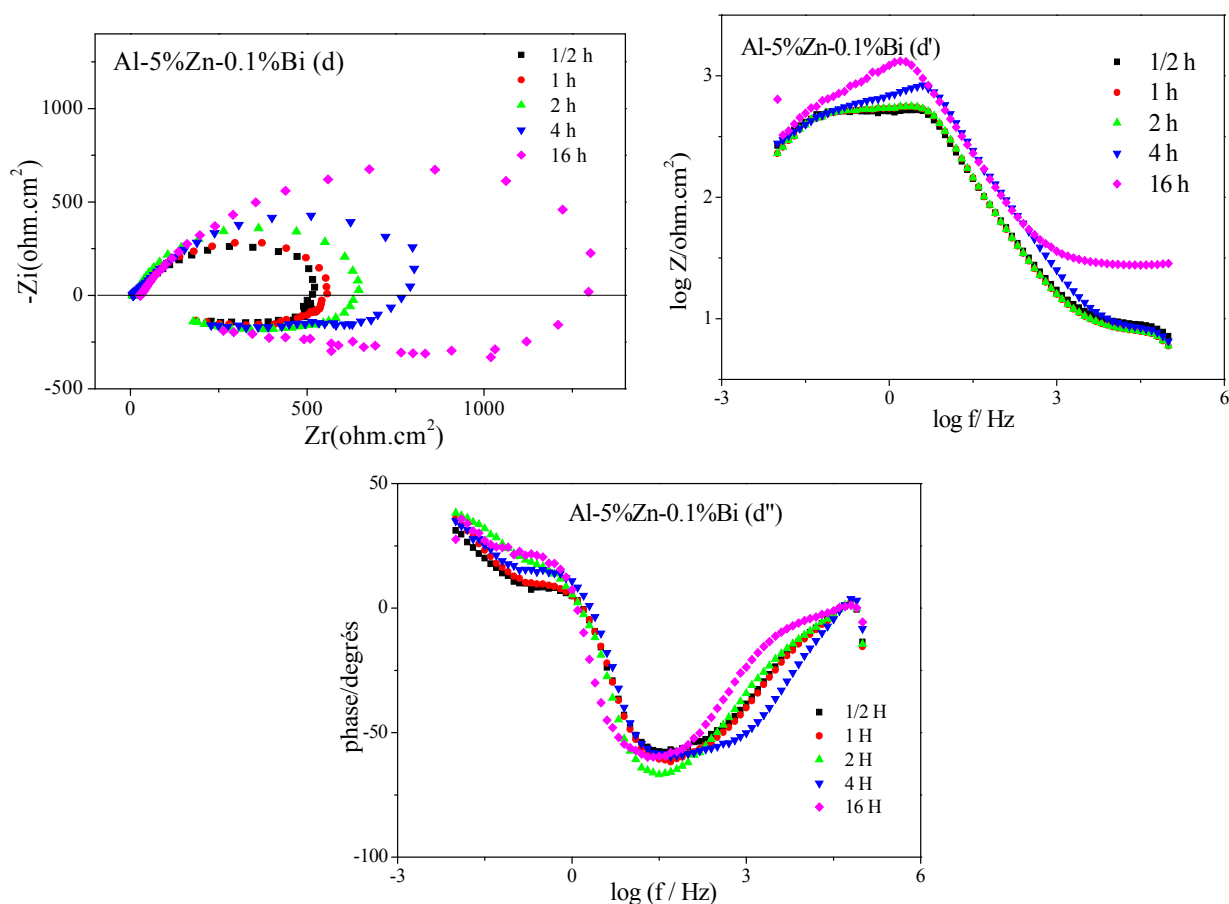


Figure III.B.15. (d) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de Al-5%Zn-0,1%Bi, tracés à E_{corr} , en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

En examinant les différents diagrammes de Bode, il apparaît deux constantes de temps.

III.B.6.4.a. Interprétation des résultats

Les paramètres d'impédance sont regroupés dans le tableau III.B.7. L'analyse des résultats obtenus révèle que les valeurs de R_{ct} augmentent avec l'augmentation du temps d'immersion.

Tableau III.B.7. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi dans NaCl à 3% à différents temps d'immersion.

Alliage	t /heure	n $0 \leq n \leq 1$	$R_s /$ Ω cm^2	$R_{ct} /$ $k\ cm^2$	$CPE_1 /$ $\Omega^{-1}\ cm^{-2}s^{-n}$	$L_1 /$ kH cm^2	$R_l /$ $\Omega\ cm^2$
Al-5%Zn-0,1%Bi	0,5	0,81	8,81	0,54	$7,85\ 10^{-5}$	4,3	296
	1	0,83	8,00	0,56	$6,79\ 10^{-5}$	3,5	237
	2	0,93	8,99	0,65	$4,5\ 10^{-5}$	1,0	600
	4	0,75	7,78	1,0	$5,02\ 10^{-5}$	0,2	1000
	16	0,85	27,9	1,4	$4,70\ 10^{-5}$	1,1	647,4

III.B.6.4.b. circuit électrique équivalent

Le circuit équivalent utilisé pour modéliser l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi est le même que celui utilisé par Al-5%Zn.

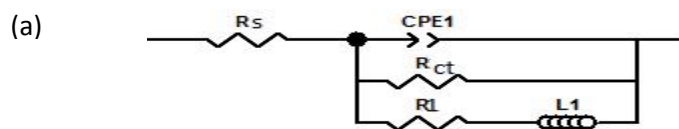


Figure III.B.16. Schéma du circuit électrique équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi à différents temps d'immersion.

III.B.7. Conclusion

L'analyse de la variation du potentiel de libre de l'aluminium non allié et ses alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Sn et Al-5%Zn-0,1%Bi montrent que l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn atteint un potentiel plus électronégatif que celui de l'aluminium et ses alliages.

A partir des mesures d'impédances électrochimiques, nous relevons que la plus faible résistance de transfert de charge est attribuée par l'anode Al-5%Zn-0,1%Sn. Ce qui nous permet à dire que la présence de Sn dans l'aluminium, a fait augmenter l'activité de ce dernier. Nous pouvons alors établir le classement qui suit:

$R_{tc} \text{ de Al-5\%Zn-0,1\%Sn} \leq \text{Al-5\%Zn-0,1\%Bi} \leq \text{Al-5\%Zn} \leq \text{Al}.$

Partie C. L'effet de température

III.C.1.Introduction

Il est admis que la température de la solution agressive influe fortement sur la cinétique de corrosion. Une augmentation de 10°C de la température de la solution agressive multiplie par deux la vitesse de corrosion. Ce paragraphe détaille les essais menés pour déterminer l'effet de température sur la corrosion.

III.C.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Nous avons étudié le comportement à la corrosion en fonction de la température pour différents temps d'immersion dans NaCl à 3%. Les courbes de polarisation potentiodynamique sont regroupées dans les figures III.C.1, III.C.2 et III.C.3.

III.C.2.1. Aluminium non allié

Les courbes de polarisation potentiodynamique, relatives à l'aluminium après 30 mn d'immersion dans une solution aérée de NaCl à 3%, à différentes températures (15, 25, 35 et 45°C) sont représentées dans la figure III.C.1. Les paramètres cinétiques déduits de ces courbes sont reportés dans le tableau III.C.1.

Les branches cathodiques sont caractérisées par un palier de réduction de l'oxygène. Deux groupes de températures se distinguent : en dessous de 25° C, l'effet catalytique de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température. Alors qu'au delà de 35°C, il augmente. Dans la partie anodique, on observe un ralentissement de la densité de courant. Un potentiel de rupture est alors observé, ce potentiel correspond au potentiel de piqûration [Ven97], ce dernier augmente avec l'augmentation de la température puis diminue à température 45° C. Au delà de ce potentiel de rupture on observe une augmentation brutal de la densité de courant. Ce phénomène traduit la dissolution continue de l'aluminium.

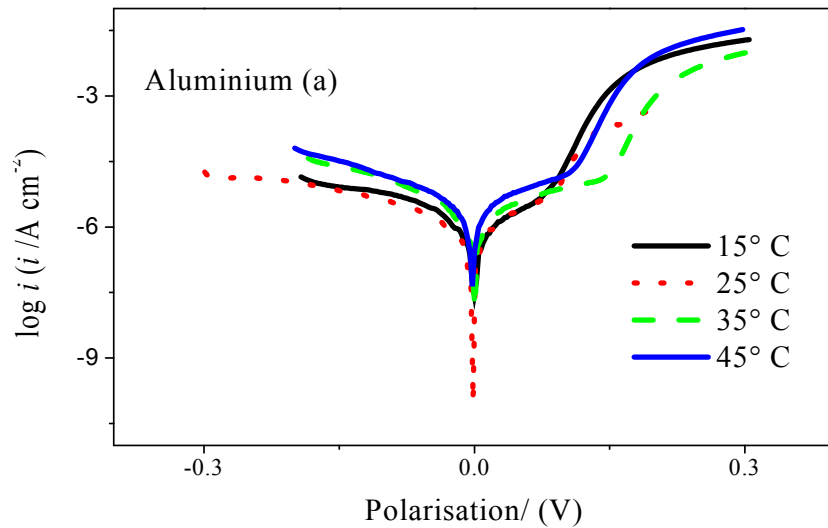


Figure III.C.1. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al(a), immergé dans NaCl 3% à différentes températures.

L'augmentation de la température dans la solution NaCl détruit le film d'oxyde à la surface de l'aluminium, résultant en occurrence une intense corrosion par piqûre [Par03].

III.C.2.2. Alliage Al-5%Zn

Les courbes de polarisation potentiodynamique, relatives à l'alliage Al-5%Zn immergé dans une solution aérée de NaCl 3% à 15, 25, 35 et 45°C sont représentées dans la figure III.C.2.

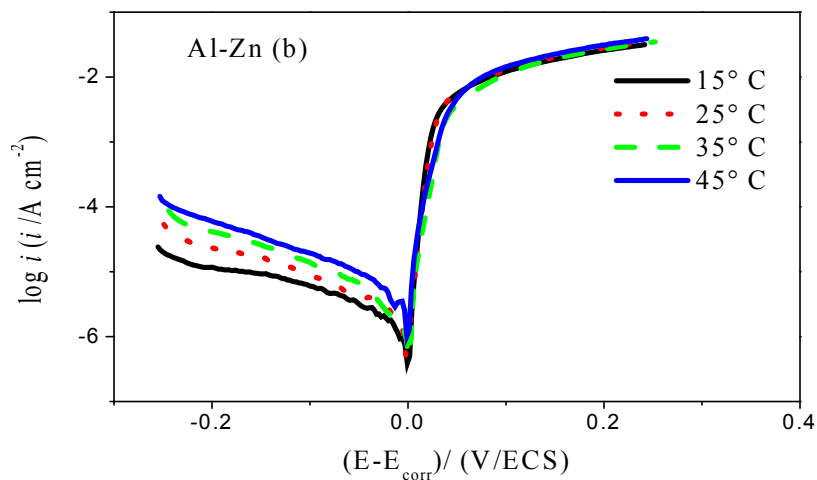


Figure III.C.2. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al-5%Zn(b), immergés dans NaCl 3% à différentes températures.

Il ressort de la figure III.C.2 que l'élévation de température fait augmenter le courant des branches, ce qui, par conséquent accélère la vitesse de dissolution du métal [Lam14].

La raréfaction du milieu corrosif en dioxygène dissous suite à l'élévation de température se remarque par la disparition du plateau de diffusion du dioxygène, visible à 15°C. Du côté anodique, les branches anodiques témoignent d'un profil similaire de dissolution continue de l'alliage Al-5%Zn étudié. Les valeurs des pentes anodiques varient peu sous l'action de la température, indiquant ainsi que le mécanisme de dissolution reste inchangé.

III.C.2.3. Alliage Al-5%Zn-0,1%Sn

Les courbes de polarisation potentiodynamique, relatives à l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn immergé dans une solution aérée de NaCl 3% à 15, 25, 35 et 45°C sont représentées dans la figure III.C.3.

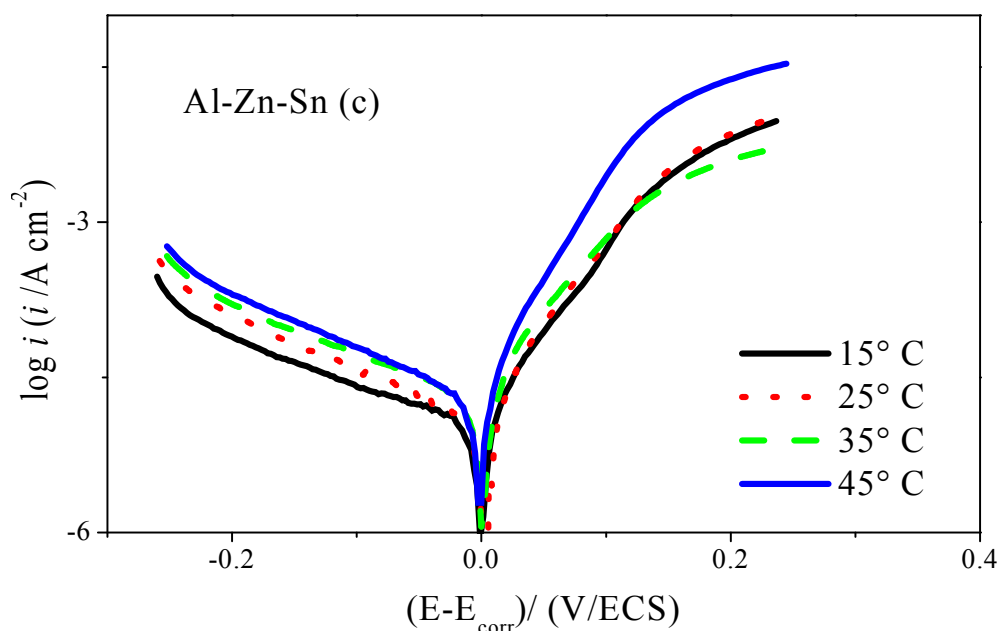


Figure III.C.3. Courbes de polarisation potentiodynamique de Al-5%Zn-0,1%Sn (C), immergé dans NaCl 3% à différentes températures.

Dans la partie cathodique, nous observons clairement que la réduction de dioxygène dissous, malgré la diminution de sa concentration, est accélérée, suite à

l'augmentation de la température. Alors que dans le coté anodique, nous observons une activation continue avec une densité de courant anodique croissante avec l'élévation de température, particulièrement à 45°C.

III.C.2.4. Détermination des paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique.

Les paramètres électrochimiques déduits de la méthode de polarisation potentiodynamique sont recueillis dans le tableau III.C.1.

Tableau III.C.1 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la polarisation potentiodynamique pour l'aluminium et ses alliages dans NaCl à 3% à différentes températures.

Alliage	$T / ^\circ\text{C}$	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	Eb (V/ECS)
Al	15	-0,844	0,656	-0,763
	25	-0,851	0,804	-0,769
	35	-0,918	1,980	-0,770
	45	-0,911	2,87	-0,800
Al-Zn	15	-1,028	3,00	-
	25	-0,981	3,45	-
	35	-0,986	4,78	-
	45	-1,000	6,30	-
Al-Zn-Sn	15	-1,124	13,01	-
	25	-1,120	17,35	-
	35	-1,112	19,39	-
	45	-1,116	25,3	-

Les paramètres électrochimiques déduits de la méthode de polarisation potentiodynamique pour les trois alliages dans NaCl à 3% à différentes températures (Tableau III.C.1), révèlent que l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn présente le courant de

corrosion le plus élevé et le potentiel de corrosion le plus cathodique, quelque soit la température. On conclut que Al-5%Zn-0,1%Sn est l'alliage le plus actif. La comparaison des pentes de la variation du courant de corrosion avec la température montre que le ternaire est plus actif que les deux autres échantillons (figure III.C.4).

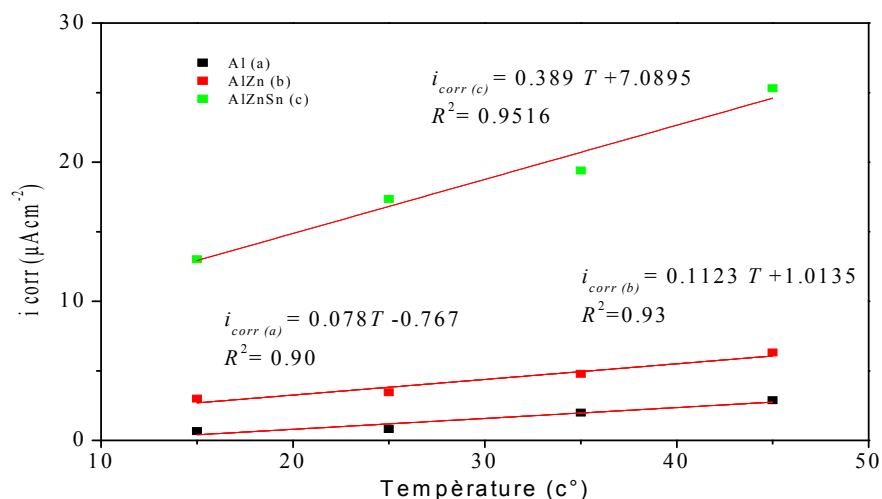
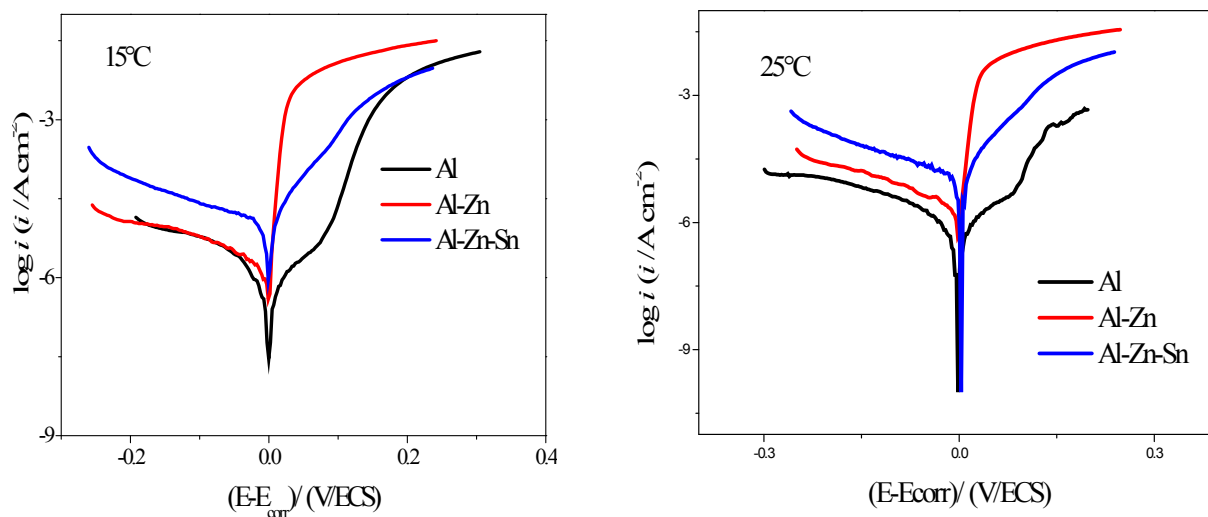


Figure III.C.4. Variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la température pour l'aluminium pur et ses alliages.



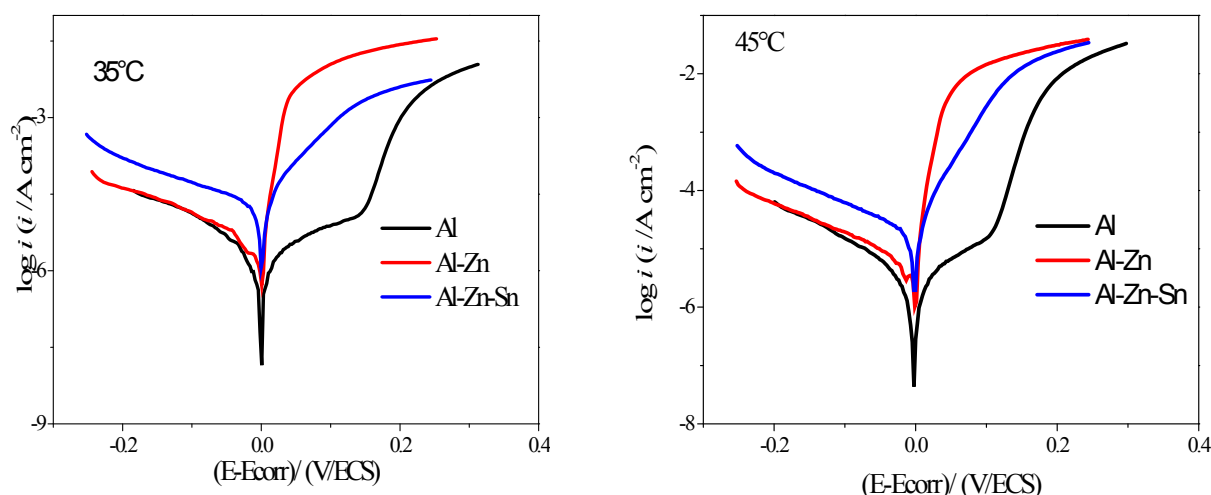


Figure III.C.5. Courbes de polarisation potentiodynamique, en fonction de la composition de l'électrode, à température constante.

Figure III.C.5 montre clairement qu'à concentration égale en dioxygène dissous, le courant de réduction est toujours plus grand sur le ternaire, quelque soit la température du milieu corrosif.

III.C.3. Courbes d'impédances

III.C.3.1. Aluminium non allié

Les courbes d'impédance de l'aluminium non allié au contact d'une solution NaCl 3%, aérée, obtenues à 15°C, 25°C, 35°C et 45°C sont présentées sur la figure III.C.6.

Les diagrammes d'impédance conservent la même allure que dans le cas de l'effet d'immersion et montrent une décroissance du diamètre de la boucle avec l'augmentation de la température, ces résultats sont en accord avec l'augmentation du courant observée sur les courbes courant-tension, ce qui indique une augmentation de la vitesse du processus de corrosion sous l'effet de la température.

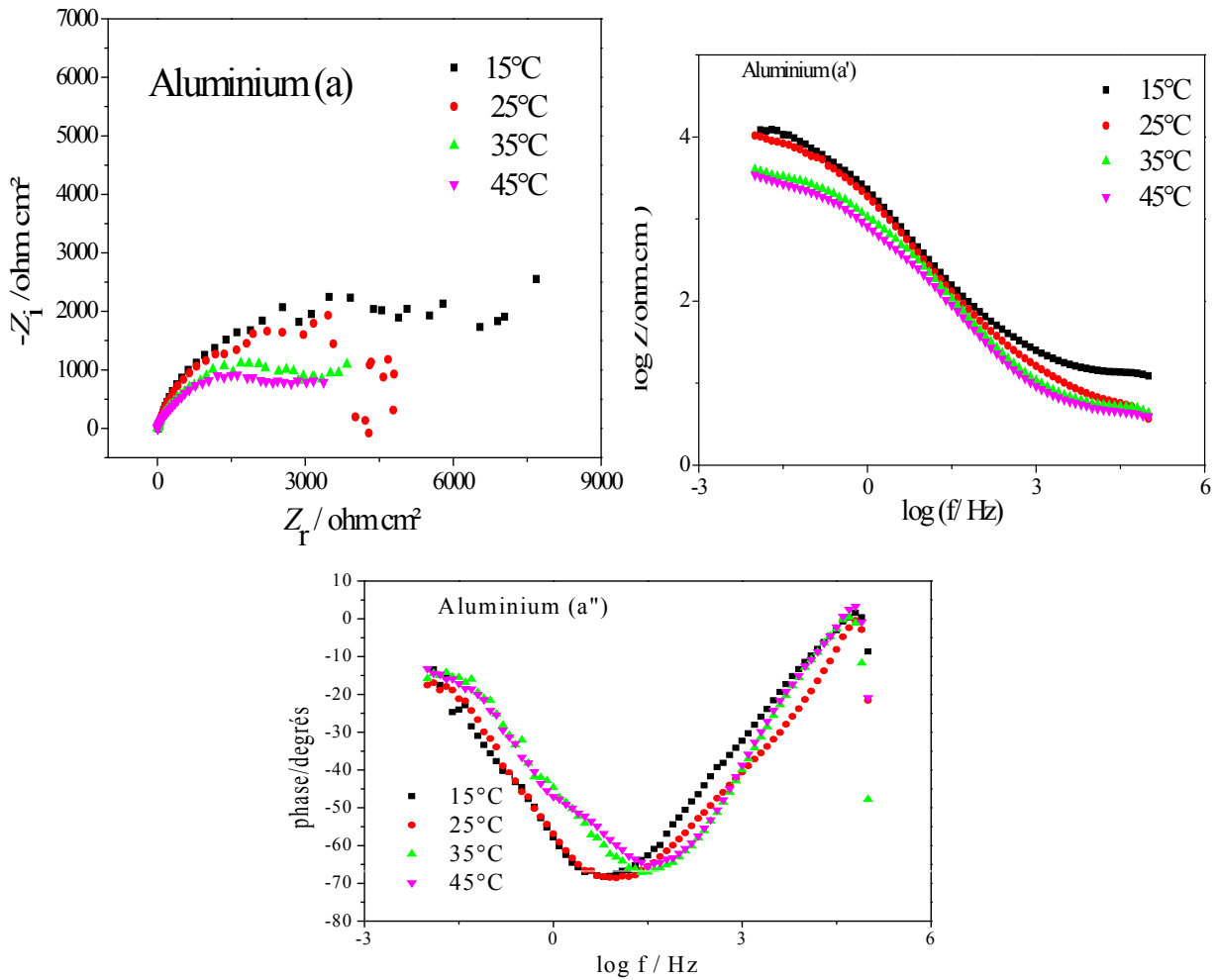


Figure III.C.6 (a) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de Al, tracés à E_{corr} , en fonction de la température dans NaCl 3%.

III.C.3.1.a. Interprétation des résultats

Les paramètres associés aux diagrammes d'impédance sont donnés dans le tableau III.C.2.

On peut observer qu'en augmentant la température les valeurs de R_{tc} diminuent que celles des CPE enregistre une augmentation. Cela indique que la couche d'oxyde subit une dissolution entraînant l'accélération de la corrosion du matériau [Bon83]. Notons que les valeurs de n sont pratiquement constantes et sont inférieures à l'unité (cas idéal) traduisant la rugosité de la surface métallique.

Tableau III.C.2. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'aluminium non allié dans NaCl 3% à différentes températures.

Métal	T/°C	$R_s / \Omega \text{cm}^2$	n	$R_{ct} / \text{k}\Omega \text{cm}^2$	$CPE1 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Al	15	13,44	0,72	13,8	$13,8 \cdot 10^{-5}$
	25	8,35	0,74	5,1	$13,1 \cdot 10^{-5}$
	35	4,98	0,74	3,5	$18,8 \cdot 10^{-5}$
	45	3,92	0,68	3,1	$31,9 \cdot 10^{-5}$

III.C.3.1.b. Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent est le même que celui utilisé pour l'aluminium aux différents temps d'immersion.

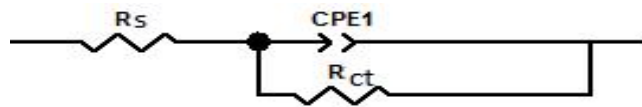


Figure III.C.7. Schéma du circuit électrique équivalent proposé pour l'aluminium pur à différentes températures.

III.C.3.2. alliage Al-5%Zn

Les diagrammes d'impédances électrochimiques pour l'alliage Al-5%Zn en représentation de Nyquist et Bode au contact d'une solution NaCl 3%, aérée, obtenues aux différentes températures sont présentés sur les figures III.C.8.

Le diagramme d'impédance est formé d'une seule boucle capacitive hautes fréquence suivi d'un arc inductif aux basses fréquences (BF), dont le diamètre diminue avec l'élévation de la température, traduisant ainsi une accélération du processus de dissolution. La boucle HF est attribuée à l'échange d'électron solution / métal à travers sa couche d'oxyde. Quant à l'apparition de la boucle inductive, elle peut être attribuée à la destruction progressive de cette couche. Cette destruction entraîne naturellement une

activation de la corrosion. Nous notons un aplatissement de la boucle avec l'augmentation de la température.

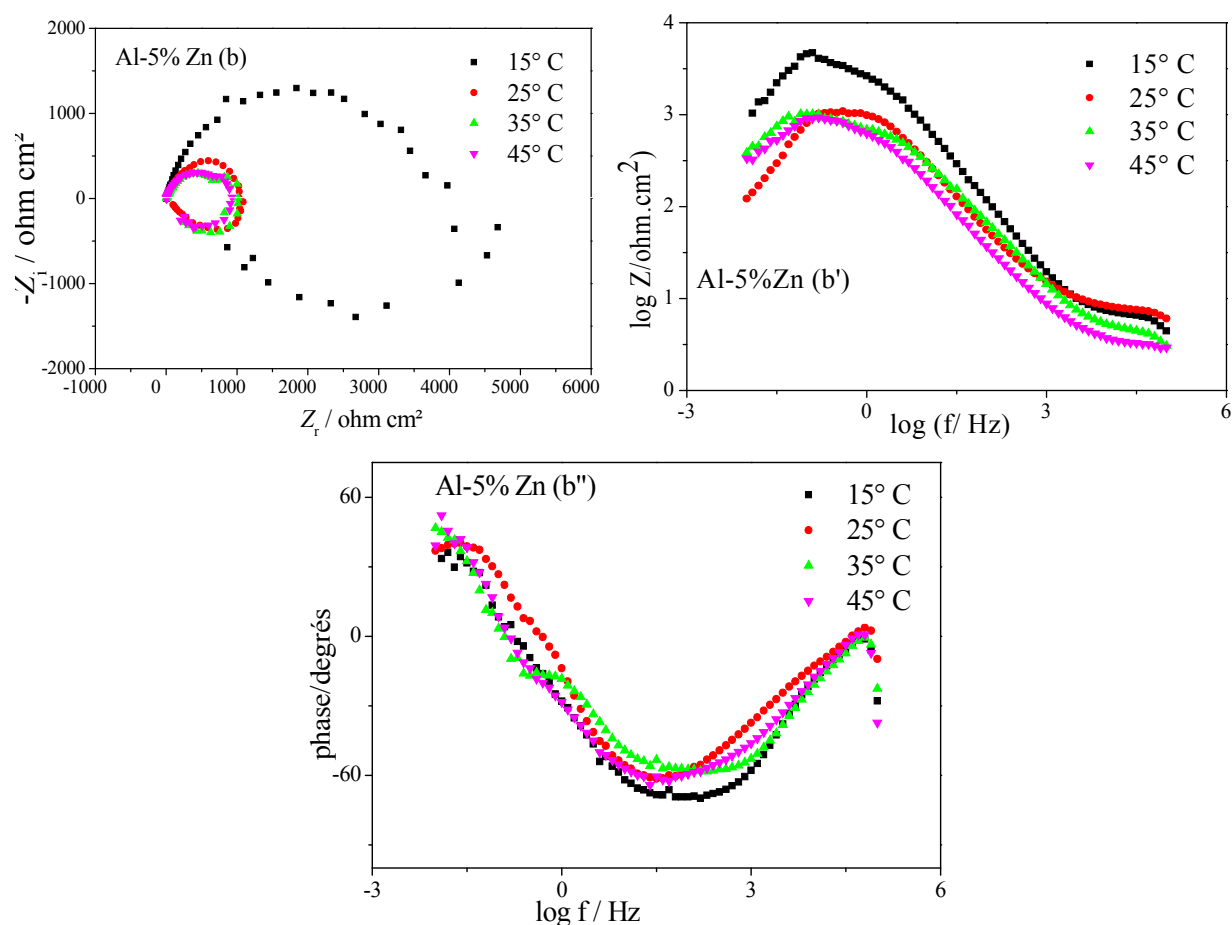


Figure III.C.8. (b) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de Al-5%Zn, tracés à E_{corr} en fonction de la température dans NaCl 3%.

III.C.3.2.a. Interprétation des résultats

Les paramètres d'impédance déduits de l'exploitation des diagrammes de la SIE, sont listés dans le tableau III.C.3.

Tableau III.C.3. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn dans NaCl à 3% à différentes températures.

Alliage	T/°C	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	n	$R_{ct}/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$\text{CPE1}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	L	$R_l/\text{k}\Omega\text{cm}^2$
Al-5%Zn	15	5,84	0,82	4,0	$4,49 \cdot 10^{-5}$	1658	1,2
	25	7,46	0,77	1,2	$12,00 \cdot 10^{-5}$	1807	0,26
	35	3,75	0,72	0,98	$14,4 \cdot 10^{-5}$	6901	0,18
	45	3,056	0,73	0,97	$23,2 \cdot 10^{-5}$	4421	0,20

Comme nous l'avons observé sur la figure III.C.8, la valeur de R_{tc} diminue avec l'élévation de la température. Nous constatons que les résistances de transfert de charges R_{ct} évoluent en sens inverse des capacités CPE. Par ailleurs le facteur n diminue avec l'augmentation de la température ce qui explique l'hétérogénéité de la surface de l'alliage Al-5%Zn.

III.C.3.2.b. Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent est le même que celui utilisé par l'alliage Al-5%Zn pour les temps d'immersion ≤ 2 h (figure III.C.9).

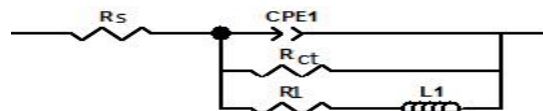


Figure III.C.9. Schéma du circuit électrique équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn pour différentes températures.

III.C.3.3. Cas de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn

Les courbes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode obtenues pour différentes températures sont présentées sur la figure III.C.10.

Aux températures 15, 25 et 35 °C, le diagramme d'impédance présente une seule boucle capacitive bien définie. A 45°C, on note l'apparition d'une deuxième boucle capacitive, mal séparée de la première. Le diamètre de ces boucles diminue avec l'élévation de la température. La première boucle hautes fréquences caractérise le transfert de charge et la deuxième boucle caractérise les phénomènes de diffusion.

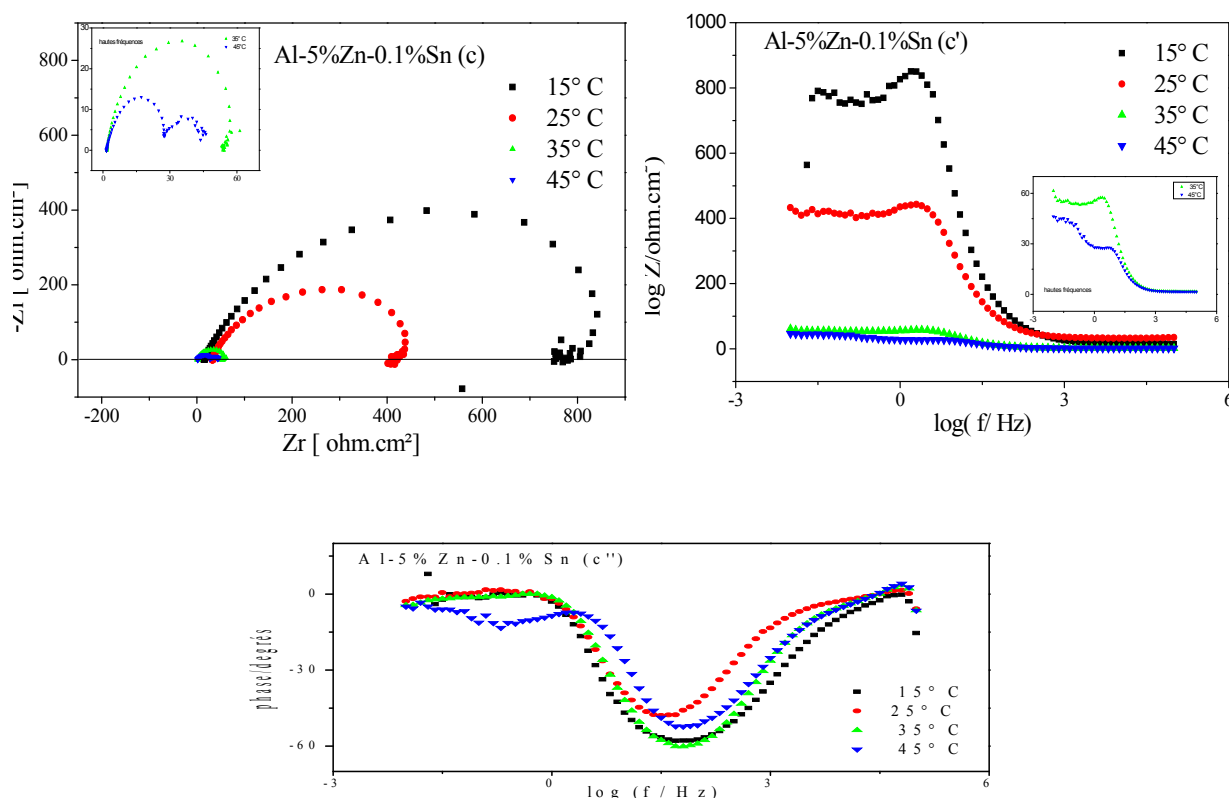


Figure III.C.10. (c) Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode de Al-5%Zn-0.1%Sn, tracés à E_{corr} en fonction de la température dans NaCl 3%.

III.C.3.3.a. Interprétation des résultats

Nous observons d'après le tableau III.C.4 une décroissance de la valeur de R_{tc} contrairement aux valeurs de CPE_1 , cela indique une dissolution de la couche d'oxyde et une accélération de la corrosion du matériau. A 45°C, la variation est beaucoup moins marquée, ce qui peut s'expliquer par la quantité d'oxygène qui commencerait à faire défaut. D'autre part, les valeurs de n sont pratiquement constantes.

Tableau III.C.4. Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de la SIE pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn dans NaCl à 3% à différentes températures.

Alliage	T/°C	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	n	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	$CPE1/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$CPE2/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$R2/\Omega\text{cm}^2$	n
Al-5%Zn-0,1%Sn	15	15	0,83	810,5	$4,77 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
	25	39,0	0,87	460	$6 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
	35	1,73	0,89	55,16	$42 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
	45	1,6	0,87	27,78	$58 \cdot 10^{-5}$	0,0706	16,71	0,92

III.C.3.3.b. Circuit électrique équivalent

Nous n'avons pas pu utiliser à 45°C le même circuit équivalent à cause de l'existence d'une deuxième boucle d'impédance, supposant au moins la présence de deux constantes de temps.

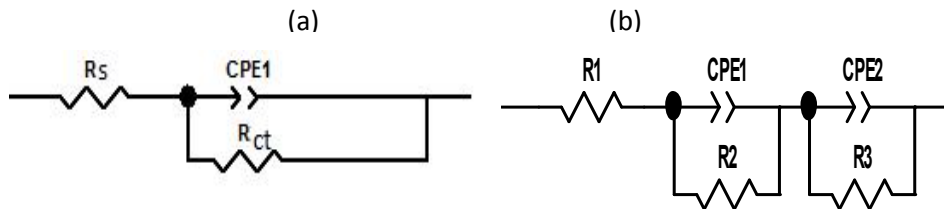


Figure III.C.11. Schéma du circuit équivalent proposé pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn à différentes températures (a) 15°C, 25°C 35°C (b) 45°C.

III.C.4.Conclusion

Quelle que soit la température considérée, les résistances de transfert de charge R_{tc} obtenues pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn sont nettement inférieures à celles de l'aluminium et alliage Al-5%Zn. Sous l'effet de la température, les courbes courant-tension montrent une augmentation de la densité du courant de corrosion avec l'élévation de la température. L'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn reste toujours l'anode la plus active.

III.C.5. L'énergie d'activation

La plupart des réactions chimiques et électrochimique deviennent plus rapide quand la température augmente. Nous avons tracé la courbe $\ln i_{\text{cor}}$ en fonction de $1000/T$.

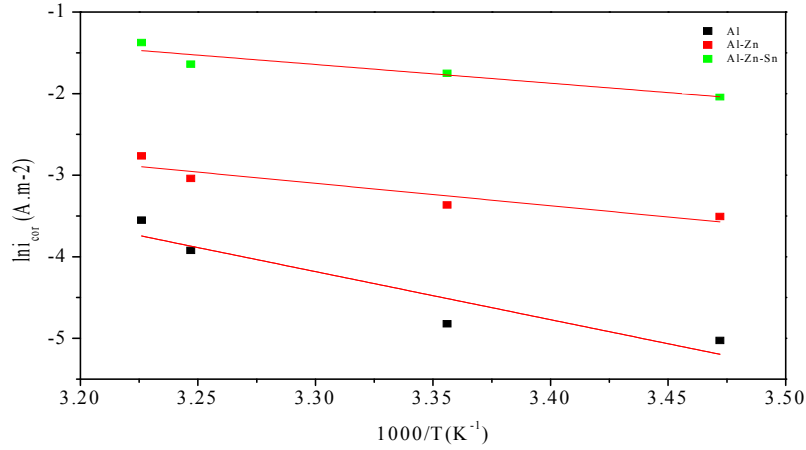


Figure III.C.12. Droites d'Arrhénius pour l'aluminium, Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Sn dans NaCl 3%.

Les droites indiquent que le processus électrochimique, est sous contrôle d'un régime pur d'activation.

Pour une oxydation électrochimique sous contrôle d'activation, le courant de corrosion est relié à la température par l'équation d'Arrhenius:

$$i_{\text{cor}} = nFk_{\text{Ox}} \exp (\alpha_a n_a FE_{\text{cor}}/RT) \quad \text{Eq. III.C.1}$$

$$\ln i_{\text{cor}} = \ln (nFk_{\text{Ox}}) + \alpha_a n_a FE_{\text{cor}}/10^3/10^3RT \quad \text{Eq. III.C.2}$$

$$\ln i_{\text{cor}} = \ln (nFk_{\text{Ox}}) + (\alpha_a n_a FE_{\text{cor}}/10^3R) \times (10^3T^{-1}) \quad \text{Eq. III.C.3}$$

Le graphe $\ln i_{\text{cor}}$ en fonction de $1000/T$ relatif à Al et ses alliages est représenté sur la figure III.C.12, dont $\ln (nFk_{\text{Ox}})$ et $\alpha_a n_a FE_{\text{cor}}/10^3R$ représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente.

L'énergie d'activation du processus d'activation $\Delta E = \alpha_a n_a FE_{\text{cor}}$ est calculée à partir de la pente telle que: $\Delta E \text{ (Al)} = 49,03 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E \text{ (Al-5\%Zn)} = 22,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta E \text{ (Al-5\%Zn-0,1\%Sn)} = 19,11 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ces résultats montrent que l'oxydation du ternaire Al-5%Zn-0,1%Sn est plus spontanée comparativement à celle de l'aluminium non allié.

Partie D: Estimation de l'efficacité de l'anode sacrificielle

III.D.1. Introduction

Les résultats du couplage galvanique réalisés entre l'aluminium et ses alliages d'une part et une électrode d'acier au carbone, d'autre part sont discutés dans ce chapitre.

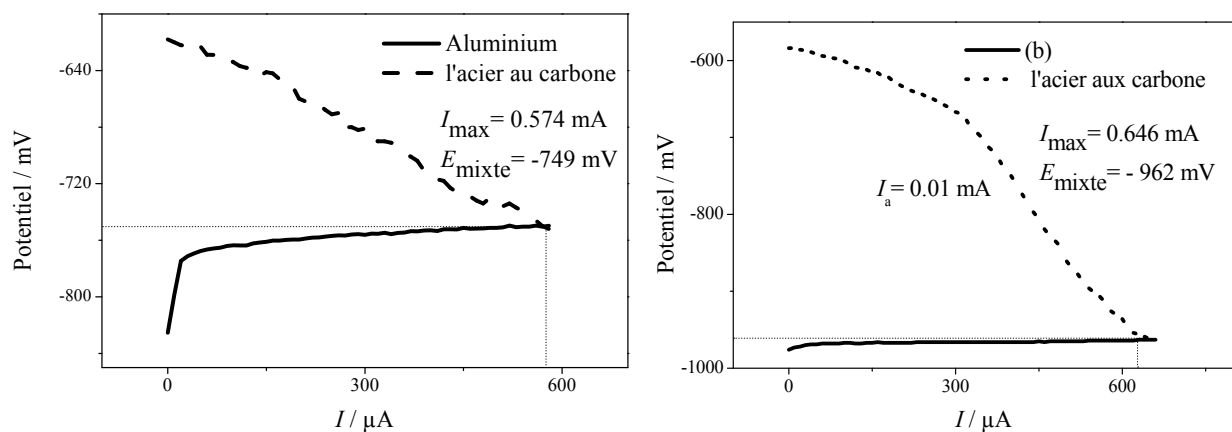
L'évolution temporelle du potentiel galvanique et celle du courant galvanique ont été enregistrées. Le calcul du rendement a été effectué sur les alliages ternaires Al-5%Zn-0,1%Sn et Al-5%Zn-0,1%Bi.

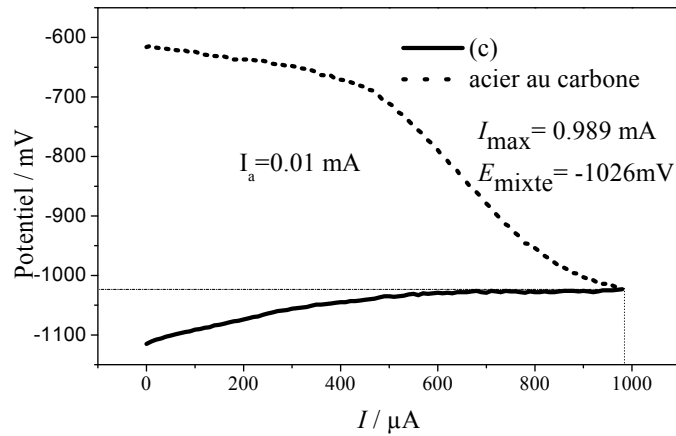
III.D.2. Polarisation galvanostatique de la cellule d'Evans

Le potentiel à circuit fermé (pcf) pour les anodes sacrificielles en aluminium non allié, Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Sn, en utilisant l'acier au carbone comme "cathode", à une intensité de courant de 0,01 et 0,1 mA, est illustré dans les figures III.D.1 et 2.

La figure III.D.1 montre la polarisation galvanostatique de la cellule d'Evans de l'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0,1%Sn (C) couplé à l'acier au carbone pour $I_a = 0,01$ mA.

Les résultats révèlent que le couplage fonctionne sous contrôle cathodique; Ils corroborent ceux trouvés par [Zaz08].





Figures III.D.1. Diagrammes D'Evans de l'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0,1%Sn (C) couplé à l'acier au carbone; $I_a = 0,01 \text{ mA}$

Les tableaux III.D.1 et III.D.2 montrent que le potentiel libre de l'acier couplé au ternaire est plus cathodique que celui de l'aluminium non allié et Al-5%Zn. Ces résultats mènent à dire que l'acier couplé au ternaire serait mieux protégé que s'il était couplé au binaire ou à l'aluminium (figure III.D.1 et III.D.2). En effet le courant le plus grand est enregistré en couplant l'acier au ternaire.

Tableau III.D.1. Paramètres du diagramme d'Evans d'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%-Zn-0,1%Sn (c) ; $I_a = 0,01 \text{ mA}$.

Al et alliages	$E_{\max}$ (mV/ECS)	$I_{\max}$ / mA
Al	-749	0,574
Al-5%Zn	-962	0,646
Al-5%-Zn-0,1%Sn	-986	0,989

La figure III.D.2 montre la Polarisation galvanostatique de la cellule d'Evans de l'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0,1%Sn (C) couplé à l'acier au carbone pour $I_a = 0,1 \text{ mA}$

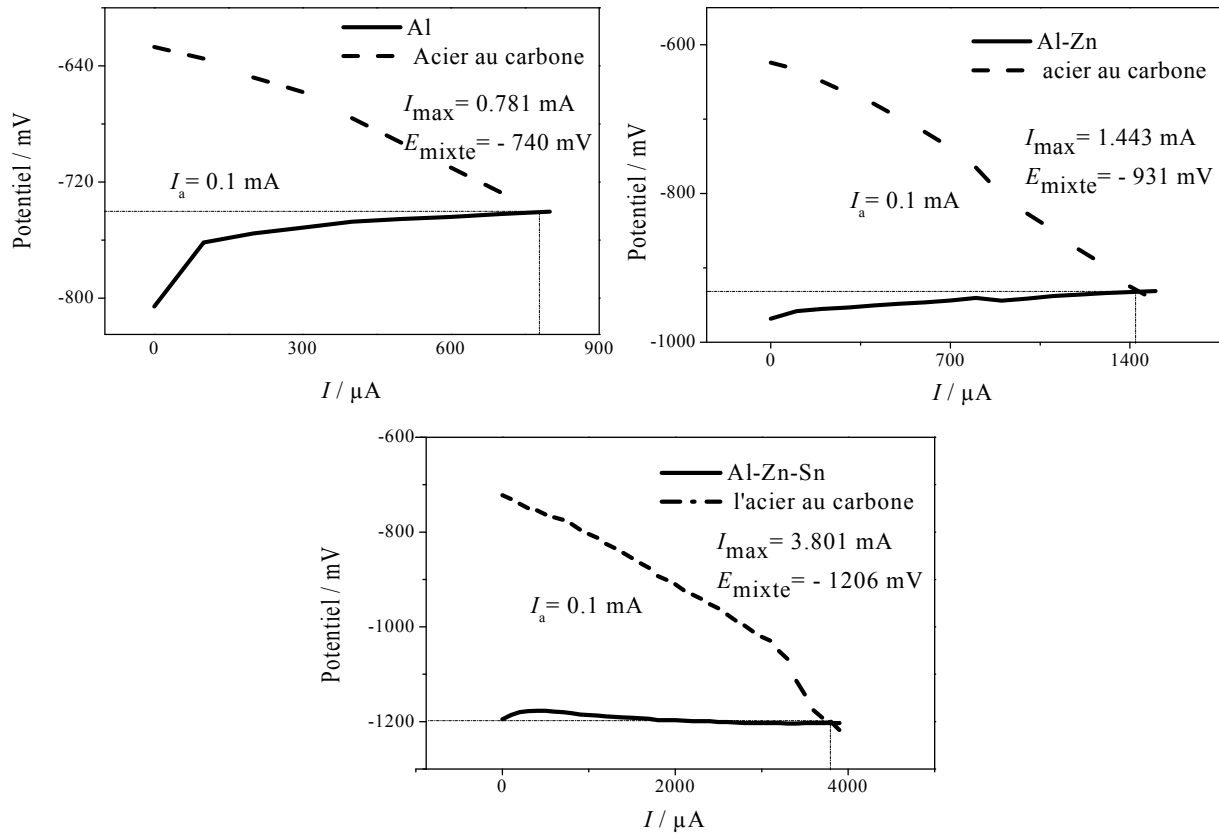


Figure III.D.2. Diagrammes d'Evans de l'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%Zn-0,1%Sn (c) couplés à l'acier au carbone; $I_a = 0,1$ mA.

Tableau III.D.2. Paramètres du diagramme d'Evans d'aluminium (a), Al-5%Zn (b) et Al-5%-Zn-0,1%Sn (c) ; $I_a = 0,1$ mA

Echantillons	$E_{\max}$ (mV/ECS)	$I_{\max}$ / mA
(a)	-740,7	0,781
(b)	-931,9	1,443
(c)	-1206	3,801

Le diagramme d'Evans montre que l'acier couplé au ternaire est moins polarisé que lorsqu'il est couplé au binaire et à l'aluminium. Cette observation nous mène à dire que le ternaire Al-5%Zn-0,1%Sn est mieux adapté comme anode sacrificielle pour protéger le fer.

III.D.3. Caractéristiques pratiques des alliages Ternaires-mesure de Rendement

L'essai consiste à polariser anodiquement les ternaires Al-5%Zn-0,1%Sn et Al-5%Zn-0,1%Bi, sous un courant de $0,62 \text{ mA/cm}^2$ (valeur recommandée par la norme ASTM) [Nac83], pendant une durée de 15 jours. Le potentiel est enregistré chaque jour. Un exemple de la courbe de chronopotentiométrie de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn est représenté à la figure III.D.3. A l'issue de l'essai, les alliages ont été rincés, séchés et pesés; les rendements de dissolution sont consignés dans le Tableau III.D.3.

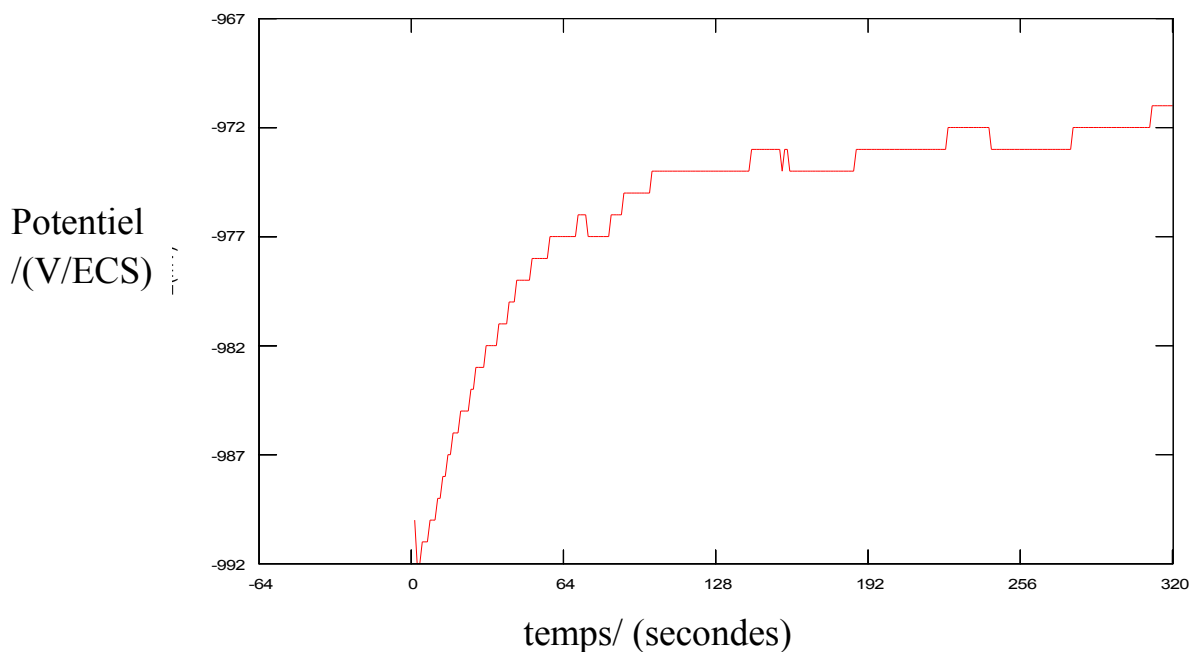


Figure III.D.3. Evolution du potentiel de dissolution de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn pendant la première semaine d'immersion dans une solution NaCl 3% à $i = 0,62 \text{ mA/cm}^2$.

La figure III.D.3 présente l'évolution du potentiel de dissolution de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn pendant la première semaine d'immersion dans une solution à 3% de NaCl. On observe une évolution du potentiel pendant une certaine durée, après quoi une valeur de E stationnaire est atteinte, mais elle reste dans le domaine actif de l'anode. Le potentiel de dissolution devient stable en moins d'une journée.

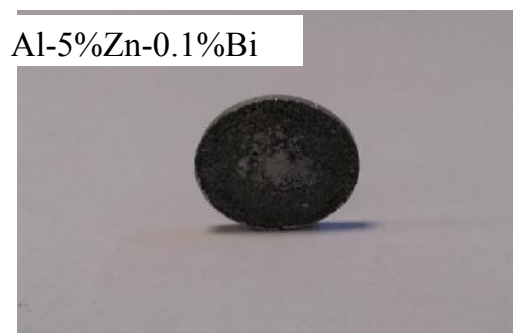
Tableau III.D.3. Rendements des alliages ternaires

Alliage	Δm_{th}	Δm_{exp}	Rendement (%)
Al-5%Zn-0,1%Sn	0,127	0,262	48,47
Al-5%Zn-0,1%Bi		0,427	29,74

L'alliage Al-Zn-Sn présente un rendement de 48,47 % (Tableau III.C.3). Cette valeur relativement faible est due à une forte auto corrosion. La bibliographie [Pro86] indique des valeurs similaires (51%) pour un alliage binaire Al-Zn. La valeur mesurée pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi est encore plus faible et indique une auto corrosion encore plus forte de cet alliage. A titre de comparaison, selon Gimenez [Gim82], l'alliage Al-Zn a présenté un rendement de dissolution de 50%. Ceci rejoint les valeurs fournies par Sakano[Sak68] et Ponchel (53,6 %)[Pon68a].

III.D.4. Morphologie de la corrosion

Afin de compléter les mesures des paramètres électrochimiques et d'expliquer les rendements de dissolution obtenus pour les alliages les plus actifs, à savoir Al-5%Zn-0,1%Bi et Al-5%Zn-0,1%Sn. La surface des deux alliages étudiés a été observée après l'essai de corrosion. L'observation est réalisée, à la loupe binoculaire, au microscope optique. Les clichés obtenus pour les deux matériaux sont présentés en vue de face figure III.D. 4.



Figures III.D.4 Macrographies des surfaces corrodées après immersion des alliages ternaires durant 15 jours dans NaCl 3%. (a) alliages Al-5%Zn-0,1%Sn, (b) Al-5%Zn-0,1%Bi.

Ces photos montrent que des produits de corrosion recouvrent entièrement les alliages ternaires traduisant ainsi une dégradation considérable de la surface du matériau.

Bibliographie

A

- [Alv05] O.Alvarez, C.Gonzalez, G. Aramburo, R. Herrera, J.A. Juarez-Islas, Mat. Sci. Eng A 402 (2005) 320-324.
- [All08] H. Allachi, F. Chaouket, K. Draoui. J.Alloy.Comp 475 (2009) 300-303.
- [Ami09] M.A.Amin, S.S .Abd El-Rehim, E.E.F.El-Sherbini, S.R. Mahmoud, M.N. Abbas.. Electrochim.Acta 54 (2009) 4288-4296
- [Aba03] A.Aballe, M .Bethencourt, F.J . Botana., M.J .Cano, M .Marcos, Corros. Sci 45 (2003)161-180.
- [Ara99] E. Aragon, D. Vincent, A.M. Zahra et A. Sebaoun, J. Therm. Anal. Calorim 55 (1999)271-286.

B

- [Bai93] L. Bai, B.E. Conway, Electrochim. Acta 38 (1993) 1803-1812.
- [Bes92] J.B. Bessone, D.R .Salinas, C.E. Mayer, M .Ebert, W.J. Lorenz. Electrochim. Acta 37 (1992) 2283-2290.
- [Bres94] C.B Breslin, L.P. Friery, Corros. Sci 36 (1994) 239-240
- [Bet09] M. Bethencourt., F.J .Botana, M.J. Cano, M .Marcos, J.M. Sanchez-Amaya., Gonzalez-Rovira, Corros. Sci 51 (2009)518-524.
- [Bon83] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Dupart, M. Keddam, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 573-584.
- [Bro73] A.Broli, H.Holtan, Corros. Sci 13 (1973)237-246.
- [Bret89] C.M.A. Brett, Electrochem A a 7(1989)123-132
- [Bret90] C.M.A .Brett, J. appl. Electrochem 20 (1990) 1000-1009.
- [Bret92] C.M.A. Brett, Corros. Sci 33 (1992) 203-210.

C

- [Con00] A .Conde, J. J .de Damborenea, Corros. Sci 42(2000)1363-1377.
- [Cab95] P. L. Cabot, J. A. Garrido, E. Perez, A. H. Moreira, P. T. A. Sumodjo ,W. Proud, Electrochim. Acta 40(1995) 447-454.
- [Che04]Y.L. Cheng, Z. Zhang, F.H.Cao, J.F. Li, J.Q. Zhang, J.M. Wang, C.N. Cao, Corros. Sci 46 (2004) 1649-1667.

D

- [Del11] H. Delong, L. Defu, H. Li , J. Lianqin , J. Rare. Earth 29 (2011)129-132
 [Dew96] J. H. W. DE Wit, H. J. W. Lenderink, Electrochim. Acta 41 (1996) 1111-1119.

E

- [Ezu08] H .Ezuber, A .El-Houd, F. El-Shawesh.. Mater.Des 29(2008) 801-805.
 [Emr00] K.C. Emregul, A.Abbas. Aksut, Corrosion science 42 (2000) 2051-2067.

G

- [Gao08] B. Gao, X .Zhang, Y. Sheng. Mater.Chem.Phys 108 (2008) 375-381.
 [Gas12] W. Gasior, A. Debski et Z. Moser, Intermetallics, 24 (2012) 99-111.
 [Gud10]S. Gudic, I.Smoljko, M.Kliskic, Mater.Chem.Phys121 (2010) 561-566.
 [Gro05]J. Grobner, D. Mirkovic', R. Schmid-Fetzer, Acta. Mater 53 (2005) 3271–3280.

J

- [Jin10] M.A. Jingling, Wen Jiuba, L.I. Gengxin, X.V. Chunhua. Corros. Sci 52 (2010) 534-539.
 [Jin09] M.A. Jingling, W .Jiuba .Corros.Sci 51 (2009)2115-2119.
 [Jun11] H. Junguang , W. Jiuba, L. Xudong, W.Guowei, X. Chunhua, Trans.Nonferrous Met. Soc. China 21 (2011) 1580-1586.
 [Jun11a] H. Junguang , W. Jiuba, L. Xudong, Corros. Sci 53 (2011) 1948-1953.

K

- [Ked97] M. Keddam, C. Kuntz, H. Takenouti, Electrochim. Acta 42(1997)87-97.
 [Kap88] V.Kapali, K.N.Srinivasan, B. Venkataraman, K. Balakrishnan (1988)955-962.

L

- [Lam14] S. Lameche-Djeghaba, A. Benchettara, F. Kellou, Arab. J. Sci. Eng 39(2014) 113-122.
 [Lam99] L. Kobotiatitis, N. Pebere, P. G. Koutsoukos. Corros Sci 41(1999) 941-957.
 [Lap86] La protection Cathodique : Guide pratique, Editions Technip, ISBN 2-7108-0509-X (1986).

M

- [Man93] F. Mansfeld. Electrochim.Acta 38(1993)1891-1897.
 [Mun01] AG .Munoz, S.B .Saidman, J.B .Bessone Corros. Sci 43 (2001)1245-1265.
 [Mun02] AG .Munoz, S.B .Saidman, J.B .Bessone Corros. Sci 44 (2002) 2171-2175.

[Mar11] C.J .Martin. Marker, Barbara Skolyszewska-Kühberger, Herta S. Effenberger, Clemens Schmetterer, Klaus W. Richter, Intermetallics, 19 (2011) 1919-1927.

[Mon10] Monica Trueba, S. P. Trasatti, Mater.Chem.Phys 121(2010) 523-533.

N

[Nac83] N.A.C.E. T-7L-2 And A.S.T.M. G01-09-02 T-1-Round Robin Test Procedure for Evaluation of Aluminium anode Performance (1983).

[Nis 85] K. Nisancioglu, O.Lunder, H.Holtan , Corrosion- Nace ,41 (1985) 247-257.

P

[Par03] J.Park, S.Pyun,Corros.Sci 45 (2003) 995-1010.

[Pop94] M.V.Popa, G.Beizadea, O.Iochimescu, Revue Roumaine de Chimie, 39 (1994) 275-281.

[Pon68a] B.M. Ponchel, R.L. Horst, Materials Protection 7 (1968) 38-47.

[Pon68] B.M. Ponchel, Materials Protection, (1968) 39-41.

[Pou70] M.Pourbaix, Corrosion 26 (1970) 431-434.

Q

[Que08] F.M. Queiroz, M.Magnani, I. Costa.H.G. de Melo, Corros. Sci 50 (2008) 2646-2657.

R

[Ram84] J.J. Rameau, Ph. Gimenez, M.C.Reboul, Corrosion (1984) 485-499.

[Ros10] R. Rosliza, W.B .Wan Nik, Curr.Appl.Phys 10 (2010) 221-229.

[Reb79] M.Reboul, J. Bouvaist, Werkstoffe and Korrosion, 30 (1979) 700-709.

[Rei06] F.M. Reis, H.G.de Melo, I. Costa, Electrochemica Acta, 51, (2006) 1780-1788.

S

[Sak68] T.Sakano, K.Toda, M. Hanada, Materials protection,7 (1968) 38-49.

[Sal99] D.R. Salinas,S.G. garcia, J.B. Bessone, J. Appl. Electrochem 29 (1999) 1063-1071.

[Sin06] H. Sina, M .Emamy, M. Saremi, A. Keyvani, M. Mahta, J. Campbell. Mater. Sci. Eng A 431(2006)263-276.

[Shi04] SMA Shibli, VS .Gireesh, S .George. Corros. Sci 46 (2004) 819-830.

[Shi05] SMA Shibli, VS .Gireesh. Corros. Sci 47(2005) 2091-2097.

[Shi07] SMA. Shibli, S .George. Appl. Surf. Sci 253(2007) 7510-7515.

T

[Tam93] A.Tamada, Y.Tamura, Corros.Sci 34 (1993) 261-277.

V

[Ven97] A. Venugopal, V.S. Raja. Corros. Sci 39 (1997) 2053-2065.

[Ver71] E.D. Verink, M.Pourbaix, Corrosion 27 (1971) 495.

W

[Wei11] L.Weili, Y.Yonggui, C.Guang, L.Ma, Procedia.Eng 12 (2011) 27-34.

Z

[Zaz08] A.Zazoua, N. Azzouz.. Mater. Des 29 (2008)806-810.

[Zha09] G.A .Zhang, Y.F. Cheng. Corros. Sci 51(2009)1589-1595.

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous avons d'abord déterminé les caractérisations de l'aluminium non allié et ses alliages Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,1%Sn et Al-5%Zn-0,1%Bi (**Partie A**). Nous avons constaté que:

- L'aluminium présente une impureté de fer (présence de la phase intermétallique A_3Fe). Cette phase est cathodique par rapport à la matrice d'aluminium, elle fournit des sites de réduction de l'oxygène durant le processus de corrosion.
- Les éléments Zinc, étain et bismuth se trouvent dans la solution solide riche en aluminium.
- L'aluminium présente une microstructure caractérisée par des grains de grosse taille de forme équiaxe. L'addition de Bi et Sn réduit de façon significative la taille des grains.
- L'addition de Zn augmente considérablement la dureté de l'aluminium tandis que l'addition de Sn et Bi à l'état de trace n'ont aucune influence sur la dureté de l'alliage Al-5%Zn.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude de l'effet du temps d'immersion et de la température sur le comportement électrochimique de l'aluminium et de ses alliages (partie B et C) ont conduit aux résultats suivants :

- Les OCP des alliages Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Sn sont stables dès immersion dans la solution, contrairement à ceux de l'aluminium et de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Bi dont les OCP évoluent dans le sens anodique pendant 500 s pour enfin se stabiliser en un plateau horizontal. Ceci peut être attribué à la formation spontanée de films d'oxyde à la surface d'Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Sn alors que la formation de l'oxyde sur Al et Al-5%Zn-0,1%Bi est plus lente.

- L'alliage Al-Zn-Sn présente une résistance de polarisation (R_p) plus faible comparativement à l'aluminium et aux autres alliages, ce qui montre l'effet activateur de l'élément Sn.
- Des observations au MEB ont été réalisées pour différents temps d'immersion : 16 h, 48 h et une semaine dans une solution NaCl 3%. Les micrographies montrent que l'alliage Al-Zn-Sn présente le maximum de piqûres avec un diamètre supérieur aux autres.
- Le tracé de la courbe de polarisation potentiodynamique de l'aluminium et de ses alliages a montré un effet catalytique de Sn sur la réduction de l'oxygène au contact du binaire Al-5%Zn.
- Les diagrammes d'impédance réalisés sur ces alliages au contact d'une solution de NaCl à 3%, maintenus à la tension d'abandon pour différents temps d'immersion présentent pour l'aluminium un demi cercle «haute fréquence» caractéristique des réactions à l'électrode. Les alliages Al-5%Zn et Al-5%Zn-0,1%Bi présentent quant à eux en plus de la boucle capacitive, une boucle inductive. Cette dernière est attribuée aux processus de relaxation de Cl^- adsorbé à l'interface. Pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn, le diagramme de Nyquist, après 30 mn d'immersion, présente une boucle capacitive hautes fréquences. Après une immersion de 2 h nous observons l'apparition d'une deuxième boucle mal séparée de la première.
- Les éléments d'addition sont indispensables pour obtenir un matériau dont le potentiel est suffisamment négatif de manière à produire un processus de dissolution uniforme du matériau.
- Quelle que soit la durée du temps d'immersion et l'effet de la température considérée, les résistances de transfert de charge R_{tc} obtenues pour l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn sont nettement inférieures à celles de l'aluminium et son alliage Al-5%Zn. Sous l'effet de la température, les courbes courant-tension montrent une augmentation de la densité de courant corrosion en allant du ternaire vers l'aluminium.
- L'énergie d'activation de l'alliage Al-5%Zn-0,1%Sn est plus faible par rapport à l'aluminium et son alliage Al-5%Zn, ce qui montre que l'oxydation du ternaire est plus spontanée en comparant avec l'aluminium.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié le couplage anode/ cathode et calculer le rendement des meilleures anodes sacrificielles ce qui a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- Le potentiel libre de l'acier couplé aux ternaire est plus cathodique que celui de l'alliage Al-5%Zn et de l'aluminium. Ces résultats montrent que l'acier couplé au ternaire est mieux protégé que s'il était couplé au binaire ou à l'aluminium.
- Les alliages Al-Zn-Sn et Al-Zn-Bi présentent un rendement de l'ordre de 48,5 et 30 % respectivement. Ces valeurs relativement faibles sont dues à une forte auto corrosion.
- Les conclusions de cette étude convergent vers le choix du ternaire Al-5%Zn-0,1%Sn comme meilleur matériau pour anode sacrificielle en milieu NaCl 3%. En perspective, il serait intéressant d'optimiser la composition de ce ternaire pour améliorer le rendement de protection.