

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en Génie Mécanique
Option : Science des matériaux

Thème :

Modélisation de la cinétique de la corrosion et
approche du circuit équivalent : Application à l'alliage
AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la
direction du laminage

Soutenu le 04-10-2012

Réalisé par :

Mr CHEKKAI KAMEL

Encadré par :

Mr ZAZI NACER

Promotion : 2011-2012

A mes Parents,

*Vous avez veillé sur moi depuis ma naissance jusqu'à ce que je suis ; vous m'avez assuré une vie digne ; vous avez manifesté beaucoup de sacrifices afin de me voir grandir devant vos yeux. Aujourd'hui, vient mon tour pour vous remercier en vous offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices. **Maman, Papa,** je vous dois toute ma vie !*

"Seuls les faibles blâment leurs parents, leur race, l'époque où ils sont nés, le manque de chance ou les aléas du destin. Mais chacun d'entre nous a le pouvoir de dire : « Voici ce que je suis aujourd'hui et voilà ce que je serai demain »."

AMOUR LOUIS

A mes proches,

J'apprécie beaucoup la grande affection que vous tenez pour moi. A cette reconnaissance, je vous manifeste mes meilleurs sentiments en vous offrant le fruit de mon travail.

A mes amis,

" L'apprentissage de la vie, c'est de se donner les moyens de surmonter cette angoisse qu'on a d'elle, en se structurant, en prenant ses responsabilités, en se disciplinant."

BOTHOREL JEAN

A mes collègues,

" Le savoir que l'on ne complète pas chaque jour diminue tous les jours."

Proverbe Chinois

Remerciement

Ce sont pour vous les premières lignes à lire avant bien d'autres. Pour moi, ce sont les dernières à écrire. Celles-ci pour rappeler que ce mémoire de plus de cents pages est un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes. Celles-ci n'apparaissent pas forcément toutes dans le manuscrit. Je vais donc essayer ici de les remercier. Avant de commencer, je tiens à préciser que je vais sans doute involontairement en oublier certaines. D'avance, je leur prie de bien vouloir m'en excuser.

Je tiens à remercier en tout premier mon promoteur Monsieur ZAZI Nacer. C'est grâce à lui, que j'ai pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience ou plutôt cette « grande aventure » très riche sur le plan scientifique et humain. Il a su me laisser libre de mes orientations tout en étant présent chaque fois que j'en ai eu besoin, que ce soit pour me fournir une idée importante au moment où j'en manquais ou bien pour me rassurer lorsque je m'en doutais. La pleine confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail, m'a permis d'élaborer un plan personnel et propre à mes aspirations et de mener à terme cette recherche.

Je tiens à le remercier pour son aide précieuse et ses conseils judicieux lors de la correction de mon manuscrit. Enfin sa grandeur scientifique, sa gentillesse et sa simplicité ont été pour moi de véritables atouts.

J'exprime mon entière reconnaissance aux enseignants et aux personnels du département de Génie Mécanique.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury, pour leur investissement important dans l'analyse, la critique honnête et constructive du travail effectué.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de mes très chers parents. Je les remercie de m'avoir donné un environnement idéal et de m'avoir enseigné les valeurs essentielles (humanité, honnêteté et passion) avec lesquelles j'ai toujours essayé d'aborder mon travail scientifique. Merci d'avoir su me comprendre dans les moments les plus difficiles et de m'avoir toujours fait confiance. Sachez que je vous suis et que je vous serai très reconnaissant.

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenu, mes chers frères et sœurs pour leur aide et leur soutien particulièrement mon frère **Amar** et sa femme **Laetitia** sans oublier bien sûr leur magnifique fille **Lyna**, et ma sœur **Nora**, mes très chers grands parents ainsi que tout mes oncles et tantes.*

Enfin, merci à tous les amis.

Voilà, mission accomplie, mais pour vous, c'est maintenant que les choses sérieuses commencent, bonne lecture et bon courage, ...

Mon D.F.E.U.; je me réjouis et te remercie pour ce que tu fais pour moi. Qu'il serve à ta gloire et non à flatter mon orgueil.

Je te loue seigneur par ce que tu as exaucé mes prières.

Amène

INTRODUCTION.....1**Chapitre I : L'aluminium et ses alliages.....5**

1. Généralité sur l'aluminium et ses alliages.....	6
2. Diversité des alliages d'aluminium.....	7
2.1. désignation des alliages d'aluminium.....	7
2.2. effet des éléments d'addition sur la corrosion des alliages d'aluminium.....	9
3. corrosion de l'aluminium et de ses alliages.....	9
3.1. réaction électrochimique de la corrosion de l'aluminium.....	10
3.2. potentiel de dissolution de l'aluminium et de ses alliages.....	11
3.3. diagramme de Pourbaix.....	11
3.4. protection cathodique de l'aluminium.....	13
3.5. comportement électrochimique de l'aluminium.....	13
3.5.1. passivité.....	14
3.5.2. passivation de l'aluminium.....	14
4. formes de corrosion de l'aluminium.....	15
4.1. corrosions généralisées ou uniformes.....	15
4.2. corrosions localisées.....	15
4.2.1. corrosion par piquûre.....	15
4.2.2. corrosion filiforme.....	15
4.3. corrosions structurales.....	16
4.3.1. corrosion intergranulaire.....	16
4.3.2. corrosion feuilletante ou exfoliante.....	16
4.3.3. corrosion sous contraintes.....	17
4.4. corrosion caverneuse.....	17
4.5. corrosion érosion.....	17
4.6. corrosion galvanique.....	18
5. prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium.....	18
6. relation entre les propriétés physiques, chimiques et mécaniques.....	19
7. les alliages de la série 5xxx (Al-Mg).....	20
8. propriétés de l'alliage AA-5083.....	21
9. conclusion.....	23

Chapitre II : Techniques de caractérisation de la corrosion.....24

1. préparation de la surface de l'échantillon.....	25
1.1. polissage mécanique.....	25
1.2. décapage électrolytique.....	26
1.3. décapage électrochimique.....	26
1.3.1. réduction potentiostatique dans le milieu d'étude.....	27
1.3.2. méthode pulsée.....	27

1.3.2.1.	la polarisation cathodique.....	27
1.3.2.2.	la polarisation anodique.....	27
2.	techniques expérimentales de caractérisation.....	28
2.1.	techniques électrochimiques.....	28
2.1.1.	chronopotentiométrie.....	28
2.1.2.	Chronoampérométrie (ou méthode potentiostatique).....	28
2.1.3.	Chronocoulométrie.....	29
2.1.4.	Voltampérométrie à balayage.....	29
2.1.5.	Voltampérométrie.....	30
2.1.6.	Méthodes à convection forcée.....	30
2.1.7.	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	31
2.1.7.1.	Mesure d'impédance	31
2.1.7.2.	Technique de mesure	32
a)	Montage.....	32
b)	Principe.....	33
2.2.	techniques microscopiques.....	34
2.2.1.	microscopie optique.....	34
2.2.2.	microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
2.3.	technique d'analyse chimique de surface.....	35
3.	conclusion.....	35

Chapitre III : Spectroscopie d'une cellule électrochimique et étude théorique de la modélisation des diagrammes d'impédance.....36

1.	spectroscopie d'impédance électrochimique.....	37
2.	concept d'impédance électrochimique.....	40
2.1.	circuit en série.....	40
2.2.	circuit en parallèle.....	41
2.3.	les éléments et leurs significations physiques.....	45
2.3.1.	résistance (R).....	45
2.3.2.	condensateur (C).....	45
2.3.3.	inductance (L).....	45
2.3.4.	élément de phase constante CPE (Q).....	45
2.3.5.	élément de Warburg (W).....	45
2.3.6.	diffusion finie.....	45
3.	les différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.....	46
3.1.	concept de chute ohmique.....	46
3.2.	phénomène de la double couche.....	46
3.3.	modèle de l'impédance d'une interface électrochimique.....	47
3.3.1.	changement de concentration.....	48
3.3.2.	équation du courant faradique I_F	48

3.3.2.1.	vitesse de réaction	49
3.3.2.2.	calcul de la réponse en courant correspondant à une faible perturbation.....	49
3.3.2.3.	la résistance de transfert de charge R_t	50
3.3.2.4.	impédance de Warburg.....	50
3.3.2.4.1.	équation de Warburg.....	51
3.3.2.4.2.	couche de diffusion d'épaisseur semi-finie.....	51
3.3.2.4.3.	couche de diffusion d'épaisseur finie.....	52
4.	relation théorique entre le courant de corrosion et les résistances de transfert de polarisation, dans différentes condition.....	53
5.	présentation de quelques phénomènes pouvant se dérouler pendant la corrosion dans le plan de NIQUIST et interprétation.....	54
5.1.	transfert de charge.....	54
5.2.	hétérogénéité de surface.....	55
5.3.	diffusion dans une couche d'épaisseur infinie.....	56
5.4.	électrode poreuse.....	57
5.5.	étape d'adsorption.....	58
5.6.	métaux revêtus.....	59
6.	les types de circuits équivalents de l'aluminium et ses alliages possédant un sens physique trouvé dans la littérature.....	60
6.1.	circuit équivalent de l'aluminium pur.....	60
6.1.1.	circuit pour le cas d'une surface homogène.....	60
6.1.2.	circuit pour le cas d'une surface hétérogène.....	60
6.1.3.	circuit équivalent pour une corrosion par piqûre de l'aluminium.....	61
6.1.4.	chemin électronique.....	64
6.1.5.	chemin des ions.....	64
6.1.6.	surface ayant subie une corrosion par piqûre de l'aluminium.....	64
6.2.	circuit équivalent proposé dans la littérature pour les alliages d'aluminium-magnésium.....	65
6.2.1.	circuit équivalent proposé par J-R-Scully.....	65
6.2.2.	circuit équivalent proposé par K.Djafarzdeh et al.....	66
6.2.3.	circuit équivalent proposé par A.Aballe et al.....	67
6.2.4.	circuit équivalent proposé par Ladislav Vrsalvic.....	68
7.	conclusion.....	69

Chapitre IV : Modélisation de la cinétique de corrosion (EIS) et approche du circuit électrique de l'alliage AA-5083-H321 dans une solution à 3% NaCl.....71

1.	caractéristiques de l'alliage AA-5083-H321.....	73
2.	modélisation par la méthode de dissolution de l'aluminium.....	74
2.1.	les hypothèses prises en considération au cours de cette méthode	75
2.2.	circuit électrique équivalent au modèle de dissolution de l'aluminium.....	77

2.3. impédance de dissolution de l'aluminium.....	77
2.4. modélisation des courbes d'impédances de l'alliage AA-5083-H321 par la méthode de la cinétique de dissolution de l'aluminium.....	81
2.4.1. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après 1 jour d'immersion dans une solution à 3% NaCl.....	81
2.4.2. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après 6 jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.....	82
2.4.3. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après 9 jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.....	83
2.5. interprétation.....	83
3. modélisation par des circuits électriques équivalents déduits à partir de l'allure des diagrammes expérimentaux des impédances	84
3.1. modélisation de l'impédance avec le circuit électrique équivalent inspiré de celui proposé par J.R.Scully.....	85
3.1.1. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après 1 jour d'immersion dans une solution à 3% NaCl.....	87
3.1.2. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après 6 jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.....	89
3.1.3. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après 9 jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.....	91
3.2. évolution des caractères électrochimiques en fonction du temps d'immersion de l'alliage AA-5083-H321 dans une solution à 3% NaCl.....	93
3.2.1. Evolution de la résistance de l'électrolyte (R_1) en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.....	94
3.2.2. Evolution de la capacité de double couche C_1 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.....	95
3.2.3. Evolution de la résistance de transfert de charge R_2 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.....	96
3.3. Interprétation.....	96
4. Conclusion.....	97

CONCLUSION ET PERSPECTIVES98

ANNEXE

Références bibliographiques.....102

Liste des figures.....105

Liste des tableaux.....109

Un des problèmes les plus fréquents qui se posent à un expérimentateur, est de trouver une formule analytique, pour décrire une fonction (un phénomène physique) dont il a mesuré en certains points (X_i) les valeurs expérimentales $f(X_i)$, où « f » est une fonction inconnue. On peut soupçonner une loi « f » qui a géré le processus, et pour laquelle on voudrait ajuster les paramètres.

Dans notre cas l'objectif est de trouver les valeurs des éléments résistifs, capacitifs et inductifs des circuits proposés, qui approximent le mieux les résultats expérimentaux. La fonction qui est supposée gérer notre processus est de ce fait l'impédance des circuits.

La présente étude met en évidence une configuration électrique équivalente à une interface électrochimique. Le système étudié est constitué d'une électrode en alliage d'aluminium-magnésium (**AA5083-H321**), de provenance industrielle recuit au laboratoire, au contact d'une solution de 3% (NaCl) en masse aérée, à la température ambiante. La détermination de cette configuration, repose sur une exploitation des données de mesure d'impédance électrochimique, qui ont été effectuées à la surface perpendiculaire à la direction du laminage, à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquences (SOLARTRON 1260) et d'une interface électrochimique (SOLARTRON 1470), piloté par les logiciels SOLARTRON Z-Plot et CORRWARE. Les spectres d'impédances sont tracés aux potentiels de corrosion dans le milieu d'étude préalablement défini. Le domaine de fréquence est compris entre 20 kHz et 1mHz.

Après avoir fait un exposé succinct sur les processus de corrosion et les différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte,

nous avons présenté une description de l'interface électrochimique pour une cellule électrochimique, et son adaptation à un circuit électrique.

L'analyse des résultats est faite en deux étapes, la première est une inspection visuelle des diagrammes d'impédance, qui aboutit à la conclusion que le système comporte des éléments capacitifs, résistifs et inductif. La seconde étape est l'approche du circuit électrique équivalent de la cinétique de corrosion de cet alliage.

Deux méthodes ont été suivies. La première est la modélisation par les équations de la cinétique de dissolution de l'aluminium, en considérant que l'électrode de travail est constituée uniquement de l'aluminium, cette technique a été utilisée déjà par EPELBOIN et Al, puis développée par L.LEGRAND et Al. La deuxième est la modélisation par des circuits électriques équivalents, déduits à partir de l'allure des diagrammes expérimentaux des impédances par le biais du logiciel « **ZSIMPWIN 3.21** ». Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur et doit être justifié par une étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit.

Ces deux méthodes aboutissent à la conclusion que, le logiciel « **ZSIMPWIN 3.21** » modélise mieux l'interface étudiée. Le modèle de dissolution de l'aluminium c'est avéré incomplet pour la modélisation de l'impédance électrochimique.

One of the most frequent problems of an experimenter, is to find an analytic formula to describe a function (a physical phenomenon) that he measured in certain points (X_i) experimental value $f(X_i)$, where “ f ” is an unknown function. We can trace a rule “ f ” that managed the process and of which we wanted to adjust the parameters.

In our case, the objective is to find the values of resistive, capacitive, and inductive elements of supposed circuits which approximate better the experimental results. The function that is supposed to manage our process is from this perspective the impedance of circuits.

The current study approve an electric configuration equal to an electrochemical interface. The studied system is constituted of an electrode of aluminum-magnesium alloy, from an industrial origin annealed in laboratory, in contact with an aerated solution of 3 % (NaCl) en masse with an ambient temperature. The determination of this configuration, is set on an exploitation of data from measures of electrochemical impedance, that were performed on a perpendicular surface in the direction of lamination, with the help of a response analyzer in frequency (SOLARTRON 1260), and an electrochemical interface (SOLARTRON 1470), driven by software's SOLARTRON Z-Plot and CORRWARE. The specters of impedance were traced to potentials of corrosion in the space of study as previously defined. The domain of frequencies is understood between 20 kHz and 1mHz.

After making brief a research on the process of corrosion and the different phenomena that can happen in the interface electrode/electrolyte, we have presented a description of electrochemical interface for an electrochemical cell, and its adaption in an electrical circuit.

The analysis of results is made in two steps, the first is a visual inspection of diagrams of impedance, lead to the conclusion that the system (**electrochemical cell**) include capacitive, resistive, and inductive elements. The second step is simulation of electrical circuits equivalent to the kinetics of corrosion in the alloy of aluminum-magnesium.

Two Methods were followed. The first was modeling by equation with kinetics of aluminum dissolution, considering that work electrode is constituted only of aluminum, this technique was already by EPELBOIN and AL. The second is modeling by equal electric circuits; deduced from allure of experimental diagrams of impedance by software « **ZSIMPWIN 3.21** ». The choice of circuit depends exclusively on the operation that should be justified by a bibliographical study as well as by the possibility of physical interpretation of the circuit.

These two methods lead to the conclusion that the software « **ZSIMPWIN 3.21**» understands better the studied interface. The dissolution model of aluminum was proved to be incomplete for the modeling of electrochemical impedance.

I.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages :

L'aluminium et ses alliages font partie des propriétés attractives pour l'industrie, ces dernières sont déterminantes en milieu marin, et appréciée dans de nombreuses applications, telles que, mécaniques, navales, aéronautiques, automobiles et alimentaires [26], [4].

Le choix de ce matériau résulte habituellement d'un compromis de propriétés, De ce fait l'aluminium est préféré pour ses caractéristiques particulières [22] :

- la masse volumique de 2,7 g/cm³, l'aluminium est trois fois plus léger que l'acier. Cette propriété est particulièrement intéressante dans les transports ;
- la conductivité thermique pour la production d'échangeurs thermiques (radiateurs automobiles, de réfrigérateurs, de climatiseurs...);
- la conductivité électrique pour la fabrication de câbles électriques ;
- la facilité de mise en forme pour la production de boîtes de conserve, de boîtes boissons, de profilés de fenêtres...

Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion en milieux naturels, il a des caractéristiques mécaniques très faibles. De ce fait nous devons utiliser des éléments d'alliages pas pour améliorer la résistance à la corrosion mais pour augmenter les caractéristiques mécaniques.

Dans l'aluminium on utilise les éléments d'addition pour augmenter la résistance à la corrosion. Une exception à cette règle pourrait être l'addition de magnésium dans les alliages de la série 5xxx pour les applications marines qui donne le meilleur compromis [28], [6],[21], [22], [23].

Dans cette présentation nous commencerons par rappeler les principales utilisations actuelles de l'aluminium. Puis les problèmes de corrosion que l'on peut rencontrer avec l'aluminium en fonction de la composition chimique des alliages, de leur structure métallurgique, des conditions de service et les solutions recommandées pour les éviter.

I.2. diversité des alliages d'aluminium :

L'aluminium est capable de s'associer avec un grand nombre d'autres éléments d'alliages donnant ainsi naissance à beaucoup d'alliages différents ayant un faisceau de propriétés très large et permettant de satisfaire un grand nombre d'applications. Les alliages d'aluminium sont classés en sept familles selon l'élément d'alliage principal, et la huitième famille pour les alliages qui ne peuvent pas figurer dans les 7 premières séries [6], [26], [23]. Dans chaque famille, les différents alliages ont des caractères communs mais ont aussi chacun leurs propres caractéristiques (Tableau. 1)

Les éléments d'alliage les plus courants sont le Magnésium, le Silicium, le Cuivre, le Manganèse et le Zinc, seuls ou en combinaison. Les teneurs sont en général de l'ordre de quelques pourcents % [26]. Il existe plusieurs centaines d'alliages commerciaux dont on distingue deux grandes catégories d'alliages d'aluminium, les alliages de corroyage et les alliages de moulage [23].

2-1- Désignation des alliages d'aluminium [24] :

- ✓ Le premier chiffre de 1 à 8 indique la famille d'alliage, il est déterminé par l'élément principal d'alliage.
- ✓ Le second chiffre correspond aux variantes de l'alliage de base, brevetées pour des applications particulières.
- ✓ Les deux derniers chiffres indiquent la pureté de l'alliage dans les alliages de la série 1xxx (1050 = 99,5% Al, 1070 = 99,7% Al, 1100 = 99% Al). L'alliage de la série dont la composition chimique est précisée dans les registres de désignation de l'Aluminium.
- ✓ Dans la série 8xxx sont rassemblés des alliages divers qui ne peuvent pas figurer dans les 7 premières séries.

Séries	Eléments d'alliage	Particules intermétalliques	Formes de corrosion Ou secondes phases	Classement
1000	Aucun	Al ₃ Fe, Al ₆ Fe, Al ₁₂ Fe ₃ Si ₂	Piqûres, généralisée	6
2000	(Cu)	CuFeMnAl ₆ , Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg	Piqûres, généralisée, sous contraints, intergranulaire, feuiltante	1
3000	(Mn)	Al ₆ Mn, Al ₆ MnFe	Piqûres, généralisée	4
4000	(Si)	Si	Piqûres, généralisée	3
5000	(Mg)	Al ₃ Mg ₂ , Al ₈ Mg ₅	Piqûres, généralisée, sous contraints	7
6000	(Mg + Si)	FeSiAl ₅ , Fe ₂ SiAl ₈ , Al ₈ Si ₆ Mg ₃ Fe, Mg ₂ Si	Piqûres, généralisée	5
7000	(Zn)	MgZn ₂	Piqûres, généralisée, sous contraints, intergranulaire (Cu), feuiltante	2
8000	Divers			

Tableau. I.1 : familles des alliages d'aluminium .Classement des alliages d'Aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées [28].

Cette différence entre les alliages est due à l'élément d'addition principal, quelle que soit sa teneur. Il n'y a rarement qu'un seul élément ajouté (élément principal). Des additions d'autres éléments secondaires vont aussi influencer sur les caractéristiques de l'alliage [24], [26].

Les éléments d'alliages, ou impuretés existent sous deux formes dans l'aluminium :

- a) En solution solide,
- b) Sous forme de particules intermétalliques.

Du point de vue des propriétés électrochimiques bénéfiques il peut être retenu d'une manière générale que les éléments Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments, Cu, Fe, Ni, Sn, Co sont néfastes et que les éléments Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet. Dans ces éléments, il y a lieu de prévoir des protections spécifiques afin d'éviter le phénomène de corrosion galvanique [26], [4], [24].

2-2- Effet des éléments d'addition sur la corrosion des alliages d'aluminium :

Il est souvent attribué à l'Aluminium le comportement électrochimique de l'alliage (caractère passivable, sensibilité à la corrosion localisée...). Cependant pour certains éléments la résistance à la corrosion peut être influencée. Ainsi la figure. I.1 présente schématiquement la baisse de la résistance à la corrosion d'échantillons d'aluminium en milieu chloruré en fonction de la série. Il est toutefois à noter que cet effet défavorable s'accompagne de propriétés mécaniques accrues [4].



Figure. I.1 : effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium [28].

De nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés de l'aluminium. Elles ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion en fonction de la nature de l'alliage.

I.3. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages :

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme à la surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium sont sujets aux phénomènes de corrosion par piqures, de la corrosion sous contraintes, de la fatigue corrosion,

voire de la corrosion généralisée. Au contact de l'atmosphère, l'aluminium assure une très bonne résistance à la corrosion [1], [4], [5], [6], [8], [15], [18], [20].

3-1- Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium :

En milieu aqueux la réaction d'oxydation de l'aluminium sur les sites anodiques est traduite par la réaction (I.1) [4] :



Tandis que sur les sites cathodiques deux réactions sont possibles. En effet dans les milieux aqueux habituels dont le pH est voisin de la neutralité (eau douce, eau de mer, humidité de l'atmosphère), il s'agit d'une part de la réaction d'échange de proton selon la réaction (I.2) :



où les ions H^+ proviennent de la dissolution de l'eau selon l'équilibre :



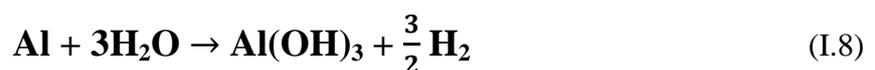
Et la réaction de réduction du dioxygène dissous d'autre part :



Globalement, la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux est la somme de deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction :



où bien:



L'aluminium est métal très réactif. Cette forte réactivité conduit dans la plupart des milieux à la formation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme d'un gèle blanc qu'on observe sur les piqûres sous forme de flocons gélatineux blanc. L'aluminium passivé présente les caractéristiques d'un métal « noble » [4]

3-2- potentiel de dissolution de l'aluminium et ses alliages :

La mesure du potentiel de l'aluminium est faite sur une surface toujours recouverte d'un film d'oxyde naturel Al_2O_3 , elle est partagée très inégalement en trois types : les pores (0,5%) de la surface total, qui sont anodique, le film barrière qui est cathodique, et les zones de film plus épais qui sont neutre. Tous les paramètres qui modifient les propriétés de la couche d'oxyde modifient plus ou moins le potentiel de dissolution de l'aluminium [4].

3-3- Diagramme de Pourbaix (potentiel – pH) :

La stabilité de la surface de l'aluminium, en fonction du pH, peut être extraite du diagramme E–pH, également nommée diagramme de Pourbaix [4], [24], [6]

Le diagramme expérimental E–pH a été obtenu dans une solution de NaCl à 30 g/L. dans ces solution on a mesuré :

- le potentiel de corrosion E_0 ;
 - le potentiel de piqûres E_p ;
 - le potentiel de protection E_{pp} ;
 - le potentiel de dissolution anodique généralisé E_{ga} que l'on observe en augmentant la densité de courant anodique (polarisation anodique).
 - le potentiel de corrosion généralisée E_{gc} (sous polarisation cathodique)
- où p = piqûres, c = cathodique, a = anodique, g = généralisée.

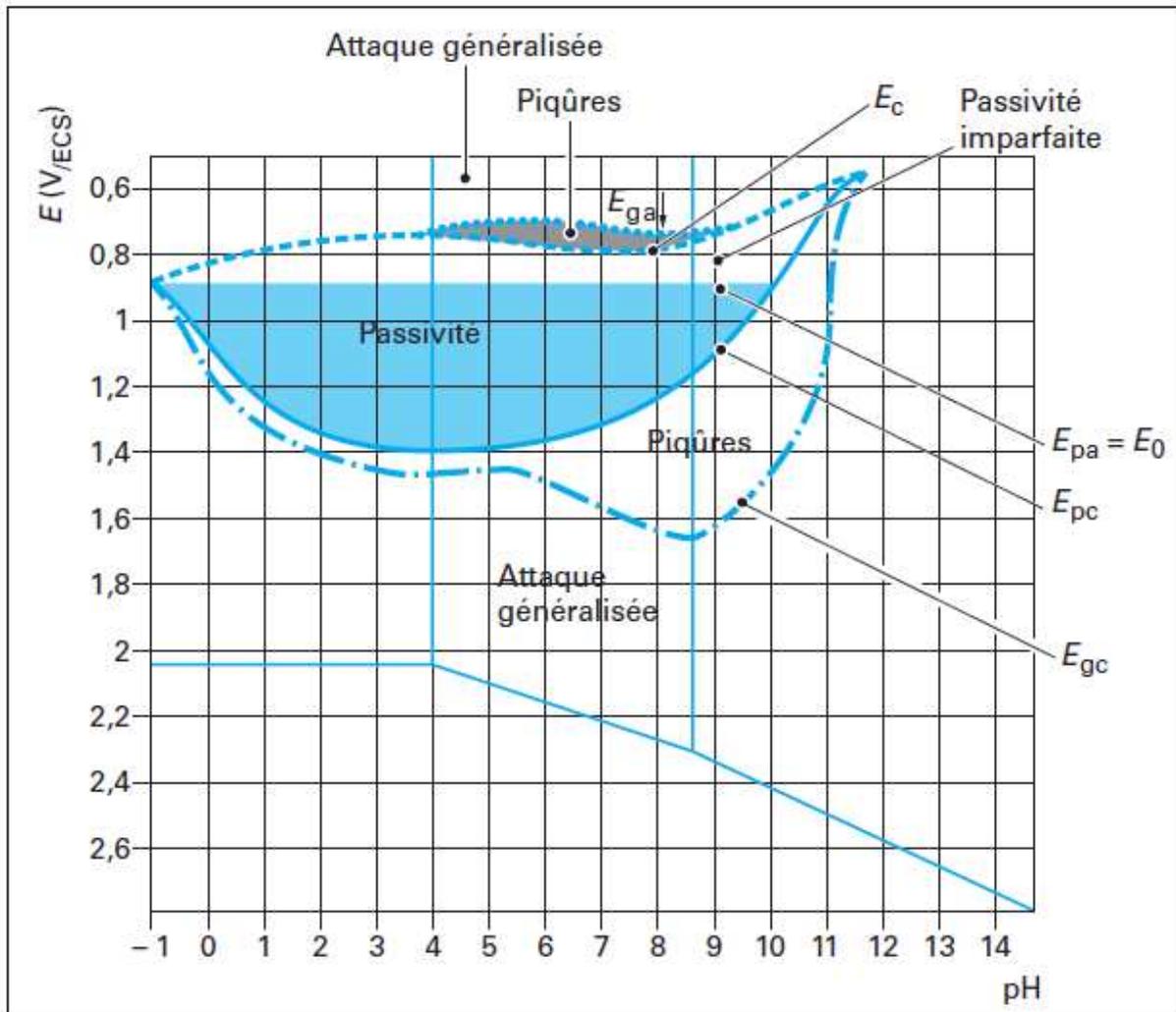


Figure. I.2 : diagramme expérimental E-pH, Al/eau de mer. [24]

Ce diagramme montre que :

- le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres sont identiques ce qui veut dire que sans polarisation, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres dans l'eau de mer aérée ;
- la polarisation anodique dans ce milieu augmente la densité des piqûres et la pénétration des piqûres. Si on augmente suffisamment la densité du courant anodique, on observe une coalescence des piqûres et une dissolution généralisée plus ou moins uniforme.
- par contre, si on polarise cathodiquement l'échantillon, on arrive dans un domaine de passivité où la corrosion par piqûre ne se produit pas. Mais si on augmente la polarisation cathodique, des piqûres se produisent à nouveau sous polarisation cathodique, et si on augmente encore la densité de courant cathodique les piqûres coalescent et on observe une attaque généralisée.

Remarque :

Ce diagramme expérimental confirme que la corrosion par piqûre de l'aluminium est sous contrôle cathodique.

On n'observe pas le domaine d'immunité présent sur le diagramme théorique de Pourbaix. Quand un échantillon est polarisé cathodiquement dans une solution aqueuse, de l'hydrogène se dégage sur l'échantillon, cette réaction consomme des ions H^+ près de la cathode entraînant une alcalinisation de la solution. Dans le cas de l'aluminium, si cette alcalinisation dépasse pH 9, la corrosion alcaline se produit et se généralise si on augmente la densité de courant.

3-4- Protection cathodique de l'aluminium :

Il est possible d'éviter la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium en utilisant une « protection cathodique », mais il est nécessaire de contrôler et de limiter la polarisation de 150 à 200 mV cathodique par rapport au potentiel de corrosion du métal ; au-delà une corrosion cathodique se produit. Cela ne signifie pas que le diagramme de Pourbaix aluminium-eau est faux, mais qu'il n'est pratiquement pas possible de polariser cathodiquement un métal sans qu'il y ait simultanément dégagement d'hydrogène qui s'accompagne inévitablement d'une augmentation du pH à la cathode [4], [24], [6], [9].

La protection cathodique de l'aluminium dans un milieu conducteur comme l'eau de mer peut être obtenue par différentes techniques, courant imposé par un générateur extérieur (une électrode insoluble en titane platiné par exemple) ou par couplage avec des anodes sacrificielles (zinc ou aluminium seulement car les anodes de magnésium entraînent de la corrosion cathodique) [24].

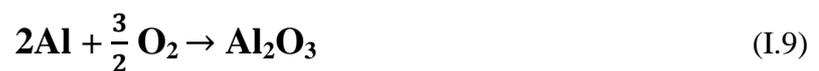
3-5- comportement électrochimique de l'aluminium :

Le comportement électrochimique de l'aluminium est influencé par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion du métal. Le potentiel qu'on mesure sur l'aluminium n'est pas celui du métal, mais un potentiel mixte entre le film d'oxyde et le métal. Il n'est donc pas possible de mesurer celui du métal du fait que le film d'oxyde se forme instantanément

en milieu oxydant. Sur l'aluminium la corrosion se propage sous forme de piqûres dans les milieux proches de la neutralité [4].

3-5-1- passivité :

Les surfaces d'aluminium nues, sans oxyde, obtenues par usinage, par abrasion de surface ou par découpage ne restent pas nues plus longtemps qu'un millième de seconde dans un milieu oxydant. L'aluminium est habituellement recouvert d'une couche d'alumine amorphe Al_2O_3 de 2 à 4 nm d'épaisseur [4], [6], [20], [18], [24]. L'épaisseur augmente avec la température, par exemple l'épaisseur est doublée pendant un traitement thermique de recuit à 500 °C. Le film d'oxyde est très compact et très adhérent, et il recouvre la surface du métal d'une façon continue et uniforme qui se forme spontanément à l'air libre :



3-5-2- passivation de l'aluminium:

La vitesse de dissolution de l'aluminium (Al_2O_3) dépend du pH. Elle est plus élevée pour les pH acides et alcalins, ce qui correspond bien au caractère amphotère de l'oxyde d'aluminium. Le pH n'est donc pas cependant le paramètre à prendre en considération pour prévoir la stabilité du film d'oxyde naturel. La vitesse de dissolution dépend également de la nature de l'acide ou de la base dissoute dans l'eau [6], [18].

Comme les métaux passifs, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûre dans les milieux aqueux proche de la neutralité. La corrosion par piqûre dépend alors plus de la quantité d'anions dans l'eau tels que les ions chlorures que des variations de pH [4], [24].

I.4. Formes de corrosion de l'aluminium :

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous divers formes, suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu [4], [1], [6], [7], [20], [18], [24], [15].

4-1- Corrosion généralisée ou uniforme :

Pour les alliages d'aluminium, les problèmes de corrosion généralisée sont intimement liés au pH du milieu. Lorsque le pH s'écarte en effet du voisinage immédiat de la neutralité ($4 < \text{pH} < 9$), la corrosion générale se traduit par une attaque rapide [6], [24].

L'aluminium peut ainsi se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple, acide nitrique fumant). De même, l'aluminium et ses alliages peuvent résister en milieu alcalin grâce à certains effets d'inhibition (par exemple, l'ammoniaque concentrée, les bases organiques faibles, les silicates, le béton) [4].

Dans les milieux neutres, la vitesse de corrosion générale des alliages d'aluminium passifs est certes très réduite, mais elle n'est néanmoins jamais totalement nulle. Elle garde ainsi une valeur de l'ordre de 5 μm par an, ce qui peut entraîner à la longue une évolution progressive de l'état de surface vers un aspect inesthétique du à une évolution de rugosité [4].

4-2- Corrosions localisées :

4-2-1- Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûre se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation de la piqûration sont bien connues, même s'il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé [4], [24].

4-2-2- Corrosion filiforme :

La corrosion filiforme s'initie aux défauts de revêtement (découpe transversale des profilés, rayures...) puis se propage à l'interface métal peinture formant de fins filament

(environ 0.1 mm de large et quelques mm de long). Ce phénomène se produit dans des atmosphères marines très humides [4], [24], [6].

4-3- corrosions structurales :

Les corrosions structurales sont plus particulièrement concernées par le mode de pénétration de la corrosion dans le métal qui peut être particulière dans certains métaux. On les appelle ainsi parce qu'elles sont directement liées à la structure métallurgique du métal. La distribution homogène des éléments d'addition et/ou des précipités est à l'origine de ces formes particulières de propagation de la corrosion. Pour l'aluminium, les corrosions structurales ne concernent que les alliages d'aluminium à hautes caractéristiques mécaniques (2xxx, 6xxx, 7xxx) auxquels il faut ajouter les alliages de la série 5xxx à hautes teneurs en magnésium ($Mg > 3,5\%$) [6]. Elles diffèrent des autres formes de corrosion étudiées habituellement par le mode de pénétration dans le métal. La pénétration des corrosions structurales est souvent intergranulaire [4], [6], [30].

Pour les alliages d'aluminium trois formes de corrosion structurales peuvent être rencontrées :

4-3-1- Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion qui se propage en consommant uniquement les joints de grains [4], [6], [24], [30].

Pour ce type de corrosion il y a deux cas :

- 1) -Cas des alliages sensibles, avec des précipités continus aux joints de grains ;
- 2) - Cas des alliages non sensibles avec des précipités discontinus aux joints de grains.

4-3-2- Corrosion feuilletante ou exfoliante :

C'est une forme de corrosion qui se propage dans une multitude de plans parallèles à la surface de la pièce. Ces plans sont séparés par des feuillets de métal non attaqués qui sont repoussés de la surface du métal, par le gonflement des produits de corrosion des zones attaquées [4].

La corrosion feuilletante (ou exfoliante) comme la corrosion intergranulaire est une conséquence du « passé » thermomécanique des pièces. Seuls les alliages à hautes caractéristiques mécaniques sont concernés : ces phénomènes sont liés à la structure métallurgique particulière des alliages laminés. Cette forme de corrosion qui affecte seulement quelques alliages (ceux de la série 2000, 5000 et 7000) se développe si les conditions de traitements thermiques ou de soudage sont mal adaptées [6].

Le mécanisme de propagation est généralement assimilé à une corrosion intergranulaire, dirigée préférentiellement par des contraintes exercées par les produits de corrosion. Dans certains cas, la propagation est de type transgranulaire [24].

4-3-3- Corrosion sous contrainte :

Comme son nom l'indique, la **corrosion sous contrainte** (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique en tension (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...) [4], [20], [6].

4-4- Corrosion caverneuse :

Pour les alliages d'aluminium, la corrosion caverneuse est essentiellement une manifestation particulière de la corrosion par piqûre, est due à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné (appelé « crevasse » ou « caverne ») et la solution extérieure. L'aluminium et en général les alliages d'aluminium sans cuivre sont peu sensibles à la corrosion caverneuse [4], [6], [7].

4-5- Corrosion érosion :

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement

local du métal sous la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction [4], [6], [7].

4-6- Corrosion galvanique :

Pour chaque solution, il est possible d'établir une « série galvanique » (classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesuré).

Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est l'anode, l'autre la cathode. L'aluminium étant anodique par rapport à la plus part des métaux usuels, il est habituellement la victime dans les assemblages mixtes [4], [6], [7].

I.5. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium :

La corrosion des alliages d'aluminium ne présente pas en générale de réels problèmes en atmosphère, eau douce, eau de mer et pour la plupart des sols. Une « bonne résistance à la corrosion » sous-entend que l'aluminium peut être utilisé de façon durable sans protection de surface. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation. Il existe divers moyens de prévention focalisés sur le matériau ou le milieu comme nous pouvant le voire dans la figure. I.3. [28]

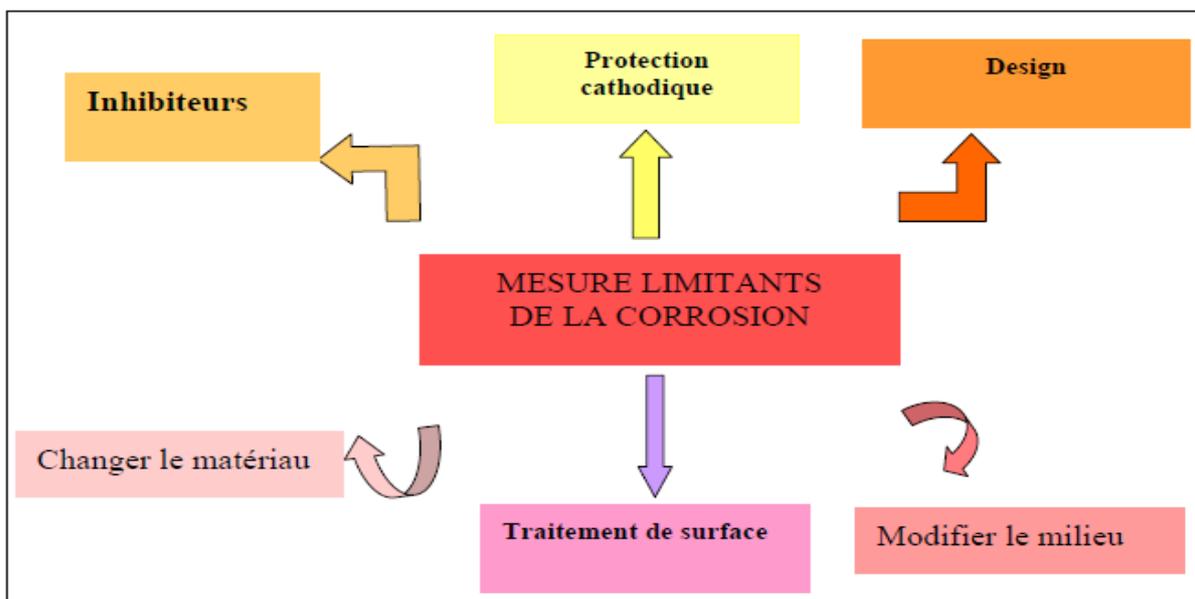


Figure. I.3 : moyens de prévention de la corrosion [28].

I.6. Relation entre les propriétés physiques, chimiques et mécaniques :

Une bonne compréhension des propriétés physiques et chimiques d'un matériau peut permettre de trouver une relation entre les paramètres microstructuraux, physiques et sa réactivité [21], [22], [23], [27].

En métallurgie, les essais physiques, chimiques et mécaniques visent à étudier, grâce à l'application des lois de la physique, les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un matériau métallique dans des conditions données de milieu et de température. Ces essais présentent un double intérêt théorique et pratique, car ils sont utilisés quotidiennement dans les laboratoires de recherche et dans les entreprises industrielles. La comparaison des résultats que l'on peut tirer de ces essais permet d'améliorer la mise en œuvre et la mise en service des matériaux en question. Cependant, si l'amélioration des techniques existantes entraîne des progrès dans la connaissance des propriétés des matériaux, les progrès les plus importants sont bien souvent dus à l'introduction de nouvelles méthodes d'essais.

Les "propriétés physiques" d'un matériau incluent aussi bien la densité que les propriétés électriques et thermiques. Celles-ci reflètent principalement le comportement à l'échelle atomique ou subatomique, à la différence des "propriétés mécaniques, qui dépendent en général d'une multitude de caractéristiques microstructurales, et les propriétés chimiques se basent sur la réactivité du matériau avec l'environnement celles-ci reflètent le comportement à l'échelle atomique et microscopique [31], [6], [26].

Une bonne connaissance du mécanisme de la transformation des phases, la diffusion des atomes, l'évolution de morphologie et la stabilité des interfaces, l'état physique des grains et des particules intermétalliques, la restauration, la recristallisation, mécanismes de déformation plastique, la densité des dislocations, état de contraintes internes résiduelles, paramètres contrôlant le durcissement et la réactivité du matériau [4]. Peuvent permettre d'avoir une connaissance sur les des caractéristiques physiques, chimiques, et mécaniques d'un matériau et l'évaluation de sa durée de vie.

I.7. Les alliages de la série 5xxx (Al-Mg) :

Les alliages de cette série ne sont pas sujets au durcissement structural. Pour les alliages écrouis, un séjour prolongé à la température ambiante ou plus élevée, provoque une précipitation. Mg_2Al_3 se forme aux joints de grains. Ceci peut entraîner des conséquences néfastes sur la résistance à la corrosion. Il y a, en effet, une possibilité de corrosion intergranulaire ou de corrosion sous tension. Pour pallier cette tendance, on soumet ces alliages après écrouissage, à un recuit de stabilisation. Les utilisations des alliages de la série 5000 découlent de leurs principales caractéristiques [31], [26], [25] [6].

Ces alliages sont des alliages à durcissement par écrouissage, ils ont des caractéristiques mécaniques moyennes qui augmentent avec le taux de magnésium et le taux d'écrouissage. Ils ont une bonne aptitude à la déformation, cette dernière diminue si le taux de magnésium augmente. Ils ont un excellent comportement à la soudure. Ils ont également un bon comportement aux basses températures d'où les applications en cryogénie, ils ont un bon comportement à la résistance à la corrosion qui justifie leur utilisation dans les applications marines. Cependant une exposition à une température supérieure 65 °C peut générer des problèmes de corrosion extrêmement importants, ce phénomène de corrosion augmente alors avec le taux de magnésium. Ils sont également utilisés pour certaines applications de décoration grâce à un bon comportement aux traitements de surface (anodisation, brillantage). Les alliages contiennent les éléments suivants le Magnésium le Silicium, le fer, le cuivre, le manganèse, le chrome, le nickel, le zinc, le titane, le zirconium et quelques autres.

Dans les alliages 5000 de chrome, cet élément est présent dans un précipité microscopique, de composition $Al_{12}Mg_2Cr$, et le manganèse sous la forme $Al_6(Mn, Fe)$ [31], [21], [22], [23], [26], [6].

La Figure. I.4 représente les différentes phases existantes dans le système binaire Al-Mg.

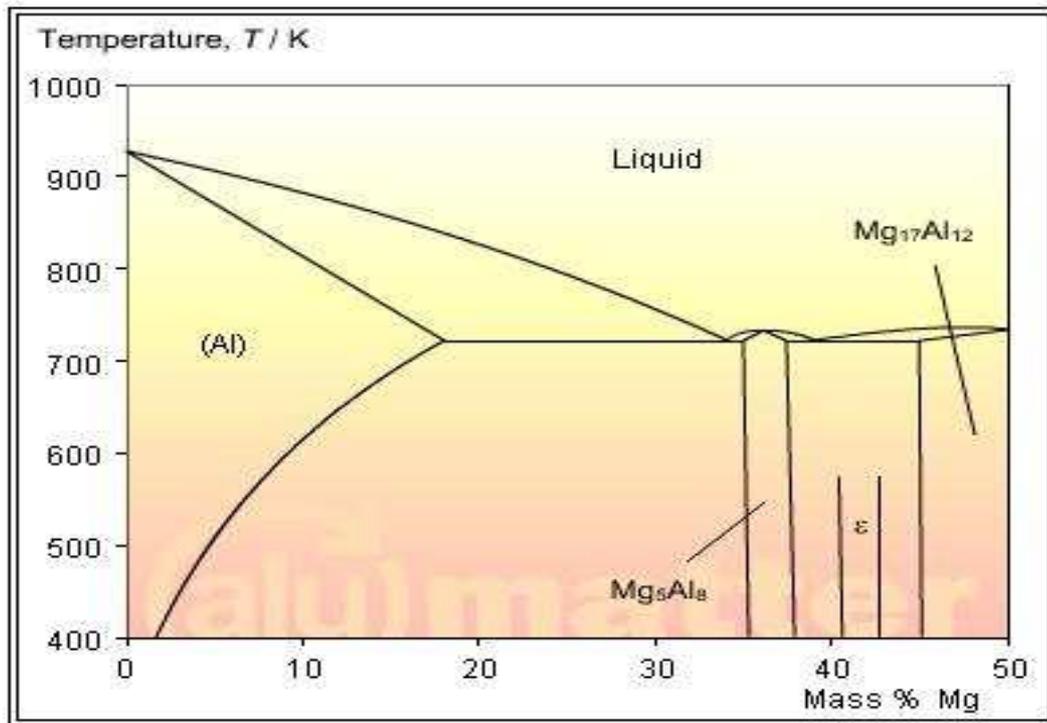


Figure. I.4 : diagramme d'équilibre Aluminium-Magnésium

I.8. Propriétés de l'alliage AA5083 (Al-Mg) :

L'alliage **5083** est composé de (Mg : 4,45 % ; Mn : 0,7 % ; Cr : 0,15 %), il a une teneur plus élevée en magnésium, en plus des caractéristiques générales des alliages Al-Mg, une résistance mécanique élevée [26], [23].

L'alliage (AA5083-H321) est un alliage durci par déformation, utilisé dans plusieurs applications telles que les industries navale et automobiles (au même titre que l'alliage AA6111) pour la construction du corps du produit, (cet alliage est un alliage durci par déformation puis stabilisé un quart-dur) car il possède une faible densité qui permet de réduire la consommation en carburant, une bonne résistance mécanique et une excellente résistance à la corrosion [6] .

Si la tenue mécanique de ces matériaux est relativement bien connue à température ambiante, leur utilisation à d'autres températures nécessite généralement une étude préalable de leur comportement à ces températures, La Figure. I.5 présente, à titre d'illustration, l'effet de la température sur le comportement en traction d'un alliage d'aluminium 5083. On observe

globalement que l'abaissement de la température a pour effet d'élever les caractéristiques mécaniques et de réduire significativement la ductilité [32].

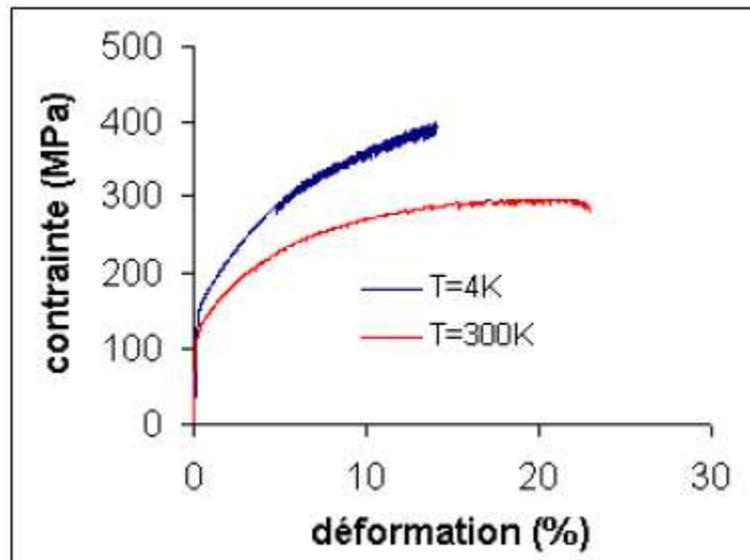


Figure. I.5 : évolution du comportement à la traction de résistance de l'alliage 5083 en fonction de la température de sollicitation [32], [27].

La microstructure de cet alliage a une grande influence sur les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion, en raison de la présence des particules intermétalliques issues des traitements thermomécaniques préalables, ces traitements peuvent ainsi donner naissance :

- a) à une anisotropie et un écrouissage dû d'un côté à la distribution et à la forme des particules intermétalliques, et d'un autre côté à la taille et la forme des grains,
- b) à une corrosion localisée par piqûre, due à la formation de microcellules galvaniques à la surface du matériau en raison de la présence des particules intermétalliques ayant un potentiel de corrosion différent de celui de la phase mère [34].

Par exemple de l'alliage AA5083-H321 constituer de 0,4% de fer sous forme de particules intermétalliques FeAl_3 ou bien $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ dont le potentiel est supérieur à celui de la phase mère, ceci favorise la formation d'une corrosion localisée dans la région voisine qui entoure les particules intermétalliques susciter, lorsque l'alliage est plongé dans une solution de chlorures.

Par contre une partie de magnésium et silicium constituant l'alliage cristallise sous forme de particules intermétalliques Mg_2Si , de potentiel de corrosion inférieur de -1,5 V/ECS à celui de l'aluminium qui est de 0,7V/ECS dans une solution de Chlorure de sodium (Na Cl),

A .Kyril et *al* [33] ont observé et suivie le changement dans la composition de la phase Mg_2Si au cours du temps, après immersion dans une solution de NaCl , ils ont conclu que les particules intermétalliques Mg_2Si ont une activité électrochimique anodique au cours du temps, et deviennent pauvres en magnésium.

La corrosion des tôles de faible épaisseur de l'alliage (AA5083) en milieu de chlorure de sodium, est constituée de plusieurs étapes, la croissance de la couche d'alumine ou bien l'alumine hydraté formée lors de la préparation des échantillons pour l'essai de corrosion, la fragilisation de cette couche et la formation de piqûres entoure des particules intermétalliques riches en fer, et la dissolution sélective du magnésium, A .Kyril et *al* [33] on proposés les équations décrivant ces phénomènes.

I.9. Conclusion :

Pour répondre aux demandes de l'industrie actuelle, de plus en plus d'exploitants et d'opérateurs de tous horizons optent pour l'aluminium. Ses caractéristiques uniques alliant force, durabilité et recyclabilité, en font un matériau fiable, sûr et économique qui seul peut répondre aux nouvelles exigences de performance et de protection de l'environnement. Parmi les avantages on peut citer le gain de poids, la résistance à la corrosion et une sécurité accrue.

Il est souvent attribué à l'aluminium le comportement électrochimique de l'alliage. Cependant pour certains éléments la résistance à la corrosion peut être influencée. L'aluminium est un métal thermodynamiquement réactif, mais il montre une excellente résistance à la corrosion du faite de la formation d'un mince film d'oxyde, extrêmement stable. La tenue à la corrosion de l'aluminium est régit par le film d'oxyde naturel. L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous divers formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu.

L'aluminium est un métal passif, donc sujet à la corrosion localisée. Comme moyen de protection très répandu on peut citer l'emploi d'inhibiteurs de corrosion.

Pour caractériser la corrosion des métaux et alliages il est souvent préférable de préparer la surface des échantillons pour voir le comportement du métal ou l'alliage lui-même et non le comportement de son oxyde. Dans certains cas il est conseillé de caractériser la surface sans préparation car le matériau il existe dans la nature sous cette forme.

II.1. Préparation de surface de l'échantillon :

Les processus d'oxydoréduction dépendent, en général, de l'état de surface de l'électrode (oxyde natif, microfissures...). Dans de nombreuses études, les surfaces des électrodes sont uniquement polies mécaniquement. Or, une telle préparation induit une déformation de la surface qui augmente localement la concentration des défauts. En revanche, le décapage dans un bain électrolytique ou le décapage électrochimique dans le milieu d'étude conduisent à une surface plus homogène, exempte de zones locales de corrosion active, puisqu'ils permettent de supprimer la couche superficielle fragile et peu homogène, appelée couche de BEILBY [29]. Ainsi, l'une des premières étapes consiste à établir un mode opératoire de la préparation des surfaces, qui conduit à des essais électrochimiques le plus reproductibles.

1.1. Polissage mécanique :

Le polissage est l'étape principale de la métallographie. En effet, pour pouvoir observer les détails microscopiques, il faut supprimer les oxydes et les rugosités à la surface.

Enfin, le polissage peut être utilisé pour enlever la couche superficielle et avoir accès au cœur du matériau, qui n'a pas nécessairement les mêmes propriétés.

Pour le polissage mécanique, on utilise des papiers abrasifs, contenant des particules de carbures durs (carbure de silicium (SiC) ou en alumine (Al_2O_3)), disposé sur un disque tournant avec une vitesse, permettant l'arrachement de matières des métaux et alliages pour l'obtention d'un échantillon avec une surface miroir. La taille des particules de carbures varie d'un papier à un autre, plus les particules sont fines le numéro du papier est élevé.

Le principal inconvénient du polissage mécanique c'est de provoquer un écrouissage de la surface. Ceci dit, les propriétés mécaniques et chimiques de la surface du matériau

changent après polissage mécanique. C'est pour cette raison qu'il est préférable d'étudier la corrosion après polissage électrochimique ou décapage chimique.

1.2. Décapage électrolytique :

Le polissage mécanique de la surface au papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000 permet de supprimer une partie des oxydes superficiels. Cependant, la réactivité des alliages à l'oxygène de l'air est telle qu'un oxyde natif se forme systématiquement lors du transfert dans l'enceinte électrochimique. Il a donc fallu développer une méthodologie permettant d'éliminer le film natif et ainsi obtenir une surface la plus active possible.

Divers décapages électrolytiques ont, dans un premier temps, été utilisés. La composition du bain ainsi que les conditions de décapage appliquées sont données selon le matériau à utiliser et la nature de la cathode. Le transfert de l'échantillon de la cellule de décapage à celle de mesure, s'effectue dans ces conditions, toujours à l'air libre, la surface fraîchement décapée pouvant, par conséquent, s'oxyder [36], [29].

Cette technique, bien qu'utilisée par de nombreux auteurs, n'a pas, dans ce cas, donné des résultats satisfaisants. Une dispersion des résultats peut provenir, d'une part, de l'oxydation de l'alliage lors du transfert de l'échantillon du bain électrolytique à la cellule électrochimique, et d'autre part, d'une pollution de la surface par des espèces chimiques provenant du bain [36].

1.3. Décapage électrochimique :

Afin d'éviter un transfert à l'air libre et l'emploi d'un électrolyte différent, un décapage électrochimique dans le milieu d'étude en imposant un potentiel en réduction a été utilisé et a donné de meilleurs résultats. Deux sortes de décapages électrochimiques ont été mises en œuvre : la réduction à un potentiel imposé et la réduction par paliers ou méthode pulsée [29].

1.3.1. Réduction potentiostatique dans le milieu d'étude :

Cette technique consiste à appliquer un potentiel variant, qui dépend de la nature du matériau à étudier, en fonction du temps de réduction. Plus précisément, l'échantillon doit être testé dans différents couples potentiels/temps de réduction.

Le décapage potentiostatique le plus négatif donne la meilleure reproductibilité des mesures. Le temps du procédé n'a pas de réelle influence [29].

1.3.2. Méthode pulsée :

Dans un second temps, des potentiels de réduction successifs seront imposés à l'électrode après polissage mécanique.

Ce type de décapage a permis d'obtenir une bien meilleure reproductibilité des polarisations anodiques ultérieures que lors d'un polissage mécanique suivi d'un décapage électrochimique potentiostatique (PM + DE) ou d'un simple polissage mécanique (PM) [29].

1.3.2.1. La polarisation Cathodique :

La polarisation cathodique montre que la valeur absolue de la densité de courant de la courbe PM est deux fois supérieure à celle de la courbe (PM + DE) et trois fois supérieure à celle de la courbe (PM + DEP) sur le domaine de potentiel étudié. La quantité de matière réduite après un polissage mécanique seul est donc plus importante. On en déduit qu'un film d'oxyde(s) est présent à la surface de l'alliage non décapé électrochimiquement.

1.3.2.2. La polarisation anodique :

La polarisation anodique met en évidence une différence de valeur de potentiel d'abandon entre les deux méthodes de préparation de surface. Celui-ci est plus négatif pour un décapage complet (PM + DEP). De plus, la densité de courant du pic d'activité est plus faible

pour la courbe obtenue après un simple polissage mécanique, synonyme d'une surface moins active, probablement liée à la présence d'un film natif à la surface de l'électrode [29].

Il est nécessaire de recourir à une préparation de surface efficace afin d'éliminer la couche d'oxyde(s) natifs à la surface de l'échantillon avant toute mesure électrochimique.

La méthode de préparation de surface la plus adéquate à appliquer avant tout traitement sur les différents échantillons est donc la suivante :

- Polissage mécanique ;
- Rinçage abondant à l'eau distillée ;
- Décapage électrochimique pulsé.

Dans le cas de nos résultats nous avons préparés les échantillons uniquement par un polissage mécanique avec les papiers abrasifs de grade allant de 120 jusqu'à 4000.

II.2. Techniques expérimentales de caractérisation :

2.1. Techniques électrochimiques :

2.1.1. Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié au cours du temps. Pour ce faire, il est possible d'imposer un courant choisi ou, comme dans certains cas, de laisser le courant nul de manière à observer l'évolution naturelle de l'électrode dans un milieu donné. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion [29].

2.1.2. Chronoampérométrie (ou méthode potentiostatique):

On applique un échelon de potentiel et on mesure la réponse en courant.

1^{er} cas: $E_{\text{imposé}}$ est tel que les espèces chimiques ne réagissent pas. De ce cas il y a uniquement un courant capacitif et pas de courant faradique.

2^{ième} cas: $E_{\text{imposé}}$ est dans la zone de Tafel. Dans ce cas on observe un courant capacitif puis courant faradique constant.

3^{ième} cas: $E_{\text{imposé}}$ est dans la zone où le transport de matière intervient. Ici nous observons un courant capacitif puis courant faradique qui diminue avec le temps avant d'atteindre une valeur stationnaire dépendant du potentiel appliqué.

4^{ième} cas: $E_{\text{imposé}}$ est sur le palier de diffusion. Ici nous observons la même évolution que le 3^{ième} cas, mais le courant faradique stationnaire devient indépendant du potentiel appliqué.

Nous appliquant les méthodes de chronoampérométrie, chronopotentiométrie pour le tracé des courbes intensité-potentiel.

2.1.3. Chronocoulométrie:

Comme pour la chronoampérométrie, c'est une méthode potentiostatique, mais cette fois, on dispose d'un appareil qui intègre la charge en fonction du temps.

Cette méthode permet de calculer l'épaisseur des dépôts, dès lors que la charge de la double couche est négligeable.

$$q = it = nFN = nFm/M = nF\rho Ae_p/M$$

$$\text{Épaisseur} = qM/nF\rho A$$

Remarque: Souvent, il est nécessaire de tenir compte du rendement faradique pour le calcul de l'épaisseur.

2.1.4. Voltampérométrie à balayage:

On applique un balayage linéaire de potentiel et on enregistre la réponse en courant.

On discerne deux types de balayage:

- la voltampérométrie linéaire simple
- la voltampérométrie linéaire avec inversion du sens de balayage (cyclique ou non)

❖ Remarques:

- Quand la vitesse de balayage est suffisamment lente (1 ou 2 mV.s⁻¹) On estime que la couche de diffusion a le temps de se mettre en place et on se retrouve dans les conditions stationnaires. La courbe intensité-potentiel obtenue correspond à t_{∞} .

- Si la vitesse de balayage est plus élevée, la mise en place de la couche de diffusion se met en place simultanément avec le changement de potentiel.

2.1.5. Voltampérométrie :

La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux. Le principe de la technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E sur le système étudié et à mesurer sa réponse I en courant. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Le résultat obtenu est alors généralement représenté en traçant la courbe $\log(I) = f(E)$. Pour comparer différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondante à une surface de 1 cm^2 [29].

2.1.6. Méthodes à convection forcée:

En présence d'agitation, la couche de diffusion est beaucoup plus petite et le courant stationnaire est atteint beaucoup plus rapidement.

La convection permet donc d'atteindre des courants beaucoup plus importants. Elle permet entre autre de faciliter le départ des bulles d'hydrogène sur les électrodes.

Les différents types de méthodes à convection forcée :

Electrode tournante

- **Autres méthodes de convection :**

En galvanoplastie différents modes de convections peuvent être utilisés pour augmenter la densité de courant.

- **Au tonneau:**

Ici les pièces à traiter sont disposées à l'intérieur d'un tonneau en PVC qui tourne. Une amenée de courant est réalisée par un conducteur puis ce sont les pièces disposées en vrac qui font le contact entre elles.

- **Méthode par vibration**

Dans cette méthode les pièces sont disposées dans des paniers qui subissent des mouvements de vibration

➤ **Méthode par mouvement de barres cathodiques**

La les pièces sont suspendues à des barres qui sont reliées électriquement au générateur. Ces barres subissent des mouvements de va et vient

➤ **Méthode par jet immergé**

Ici une pompe entraîne une circulation de la solution au travers de la cellule

➤ **Méthode par air comprimé**

La de l'air comprimé est injectée dans la solution afin de lui faire subir une convection

➤ **Méthode par ultrasons**

L'électrolyse est réalisée dans d'immense cuve à ultrasons

2.1.7 : Spectroscopie d'impédance électrochimique

La principale limitation des méthodes stationnaires réside dans le fait que ces dernières ne donnent pas d'informations sur l'étape la plus lente du processus électrochimique. L'emploi de techniques électrochimiques non stationnaire fondées sur l'analyse de la réponse d'une grandeur observable du système à la perturbation d'une autre grandeur, en l'occurrence, l'impédance électrochimique a été utilisée pour cette étude.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des alliages d'aluminium dans différents milieux.

2.1.7.1. Mesure d'impédance :

Lorsque l'on utilise un courant alternatif, les phénomènes de polarisation deviennent prépondérants face aux phénomènes de conduction. On ne mesure plus alors une résistance électrique mais une impédance complexe. Placer un élément isolant (diélectrique) entre deux électrodes revient à polariser le matériau. Ce matériau se comporte comme un condensateur de capacité C . Celle-ci dépend des dimensions géométriques du condensateur et de la permittivité diélectrique (ou constante diélectrique) du matériau [38], [19].

La permittivité d'un matériau se manifeste par l'augmentation de la capacité d'un condensateur lorsque l'espace inter-électrode, initialement vide, est rempli par ce matériau. Cela est dû à son aptitude à se polariser dans un champ électrique, à cause des déplacements en sens opposé des charges positives et négatives présentes dans le matériau. Dans la plupart des céramiques, les liaisons de type ionique se déforment sous l'action du champ électrique. Le moment dipolaire par unité de surface ainsi formé s'appelle la polarisation. Avec des diélectriques réels (donc imparfaits), lorsqu'une tension alternative est appliquée, il se produit des pertes diélectriques dans le matériau [38].

2.1.7.2. Technique de mesure :

Les mesures en courant continu sont très aléatoires. Il peut être intéressant d'étudier le comportement de nos dépôts soumis à un courant alternatif de fréquence variable. On ne parle plus alors de résistance électrique mais d'impédance complexe. Le système étudié est constitué d'une électrode en alliage d'aluminium-magnésium, de provenance industrielle préparé pour le traitement thermomécanique (**AA5083-H321**), au contact d'une solution contenant 3% (NaCl) en masse aérée, à la température ambiante. L'appareil utilisé est un analyseur d'impédance (Solartron 1260) et d'une interface électrochimique (Solartron 1470), piloté par les logiciels Solartron Z-Plot et Corrware. Le domaine de fréquence est compris entre 20 kHz et 1mHz.

a) Montage

Le montage qui a été utilisé ici est une cellule électrochimique constituée de trois électrodes plongées dans une solution conductrice (figure. II.1.)

- W : électrode de travail
- Réf : électrode de référence
- Aux : électrode auxiliaire

La solution est rendue conductrice par dissolution de 30 grammes de NaCl dans un litre d'eau (soit une concentration de $0,51 \text{ mol.l}^{-1}$).

L'électrode auxiliaire est utilisée pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence. Cette dernière sert uniquement à mesurer les variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein. Un simple fil peut également convenir comme électrode de référence : une fois plongé dans la solution, son potentiel reste fixe.

L'électrode de travail est constituée d'un substrat métallique de 12,7x 77x140 mm en alliage d'aluminium-magnésium, de provenance industrielle préparée pour le traitement thermomécanique (AA5083-H321). Un fil métallique est soudé à ce substrat.

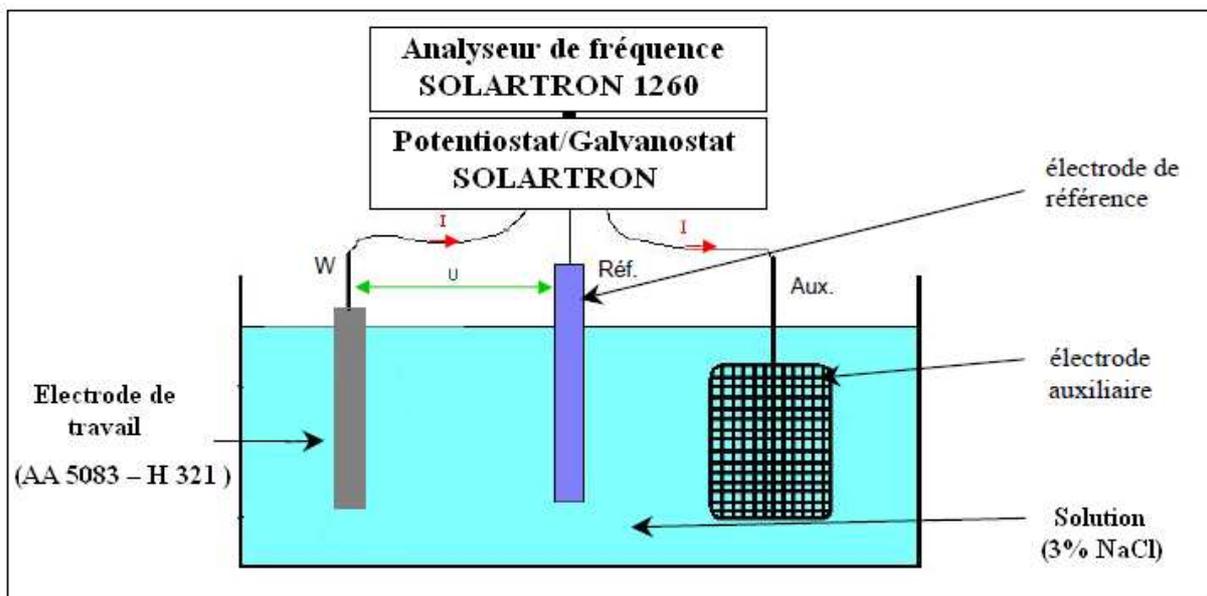


Figure. II.1. Schéma du montage utilisé pour mesurer l'impédance dans une solution à 3%NaCl.

b) Principe

Cette technique permet de mesurer l'impédance électrique Z de la cellule électrochimique. Un Potentiostat/Galvanostat Solartron a fourni un courant sinusoïdal $I = I_0 \sin(\omega t)$ entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Un analyseur de fréquence « Solartron 1260 » mesurait la réponse du système, la tension sinusoïdale $U = U_0 \sin(\omega t + \phi)$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Cet appareil est piloté par ordinateur avec le logiciel «Solartron Z-Plot et Corrware ». L'impédance est la fonction de transfert Z définie par le rapport U/I .

Le diagramme de Nyquist représente aisément l'impédance dans le plan complexe : - Z_{Im} en fonction de Z_{Re} . Le logiciel «**ZSimpWin 3.21**» nous a permis d'analyser ces diagrammes afin de déterminer les circuits électroniques équivalents aux cellules. Le principe du calcul consiste à déterminer les valeurs des éléments d'un circuit (résistance, capacité) imposé par l'opérateur. Les valeurs obtenues sont celles qui donnent le diagramme de NYQUIST théorique le plus proche du diagramme expérimental. Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur et doit être justifié par une étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit.

2.2. Techniques microscopiques :

L'utilisation de techniques électrochimiques seules ne suffit pas à la compréhension des processus interfaciaux. Ceci est particulièrement vrai dans le domaine de la corrosion. Les techniques de microscopies permettent d'accéder facilement à des informations complémentaires.

2.2.1. Microscopie optiques :

La micrographie est une méthode optique d'examen direct de la surface des matériaux. Elle présente un grand intérêt car elle fournit à une échelle différente de nombreux renseignements sur l'état de la surface la texture, la structure et la morphologie des l'oxydes. [35].

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la morphologie de l'oxyde, la dimension des grains et les différentes phases présentes.

2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de corrosion. Ce microscope possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Le mode de fonctionnement habituel consiste à utiliser le détecteur d'électrons secondaires qui permet d'observer la topographie de la surface de l'échantillon. L'autre mode

de fonctionnement utilise un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Il permet d'obtenir une image en contraste chimique de la surface de l'échantillon.

Il faut signaler que le microscope est doté d'un système d'analyse chimique par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). Néanmoins, la taille de la poire d'interaction résultant de la pénétration du faisceau d'électron dans la matière ne permet pas la réalisation d'analyse chimique d'extrême surface [29].

2.3. Technique d'analyse chimique de surface :

En corrosion aqueuse, les réactions associées aux processus de dégradation ont lieu à la surface de l'échantillon. Pour connaître les espèces à l'origine, ou issues de ces réactions, il est nécessaire d'effectuer des analyses chimiques d'extrême surface [29].

Le principe de la spectroscopie de masse des ions secondaires ou SIMS, repose sur le bombardement de la surface étudiée par un faisceau d'ions primaires césium (Cs^+) ou oxygène (O^{+2}). Ce bombardement entraîne la création d'ions secondaires par pulvérisation de la surface de l'échantillon. Ces ions sont ensuite récupérés, filtrés et dirigés vers un analyseur de masse.

Les résultats obtenus peuvent être présentés sous forme de spectres de masse, de cartographies d'éléments chimiques, d'imagerie ionique ou de profils de concentration chimique d'éléments dans la profondeur en érodant une partie de l'échantillon au fur et à mesure de l'analyse.

II.3. conclusion :

Plusieurs voies sont envisageables pour poursuivre l'étude de ces mécanismes de corrosion. Dans le travail présenté dans ce mémoire, il a été choisi de préparer l'alliage **AA5083-321 (Al-Mg)** et de l'étudier à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes d'impédance électrochimique obtenues par cette technique seront simulées à des circuits électriques équivalents, qui nécessite d'étudier les phénomènes et les concepts produisant à l'interface électrode/électrolyte, pour pouvoir déterminer les éléments constituant notre modèle électrique, et ensuite calculer l'impédance de ce circuit. Cette technique sera l'objet du chapitre suivant.

De nombreux faits expérimentaux parmi lesquels la réponse électrochimique révèle que les films passifs des alliages à base d'aluminium sont des diélectriques semi-conducteurs dont le comportement est à l'échelle de leur dimension.

Dès lors on se pose les questions suivantes :

- quel est la structure électrochimique de ces films ;
- quel est le modèle électrique d'interface correspondant à ces oxydes en présence d'un électrolyte donné.
- quel est le type de conductivité de ces oxydes.

Les mesures d'impédance et de capacité sont souvent effectuées pour répondre à ces questions et les concepts de l'électrochimie sont étendus à ces systèmes. Cette capacité peut être déduite des mesures d'impédance en assimilant l'interface à un Circuit R-C série ou parallèle.

III.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les phénomènes intervenant dans les processus de corrosion [10], [12], [29], [19], [16].

- **Principe**

L'analyse de la corrosion par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre la cinétique d'une réaction électrochimique et une représentation par un circuit électrique équivalent, comportant des résistances, des capacités (pures ou partielles) et des inductances associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de l'avancement des réactions électrochimiques. Le schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique et du phénomène de corrosion et de dissolution suite à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel du système par un signal électrique sinusoïdale de

faible amplitude, de pulsation variable $\omega=2\pi f$, de fréquence allant de 10^5 jusqu'à 10^{-4} Hz, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert. L'impédance électrochimique est un nombre complexe variable en fonction de la pulsation, noté $Z(\omega)$ (Fig. III.1)

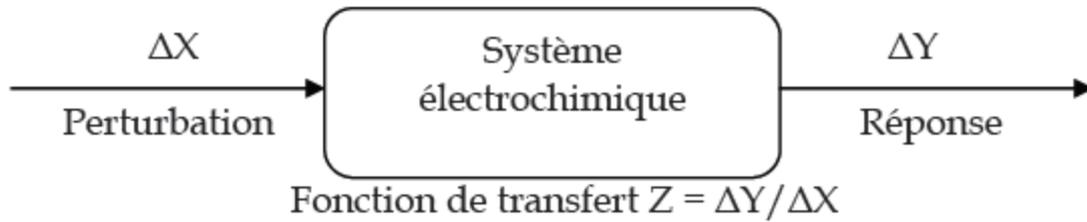


Figure. III.1 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension de perturbation sur le courant mesuré à chaque fréquence f du potentiel de perturbation sinusoïdal (Fig. III.2)

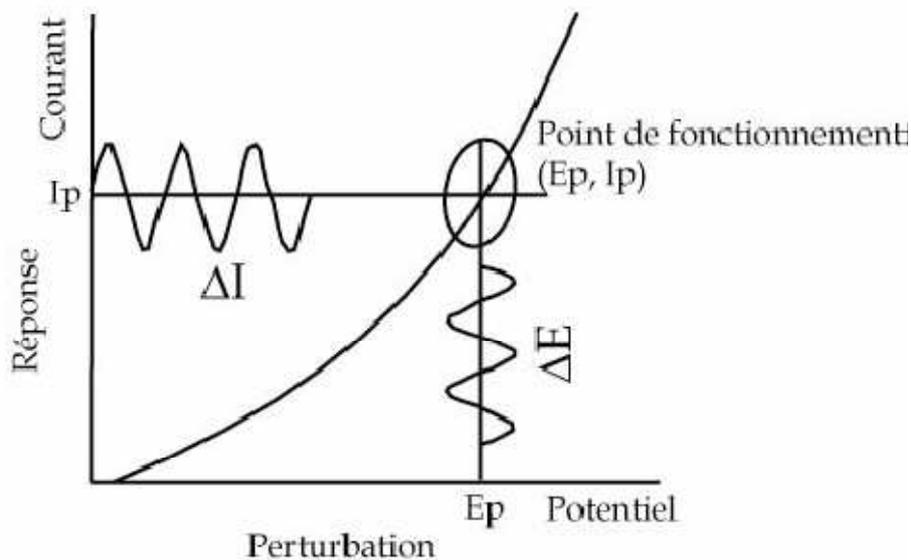


Figure. III.2 : Schéma de fonctionnement de l'IES représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [10].

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées:

1- La première est, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-Im Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Re Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de NYQUIST.

2- La deuxième, dans le plan de BODE, représente le module de l'impédance de la fonction de transfert $|Z(2\pi f)|$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$.

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à la surface de l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs, en utilisant les logiciels de modélisation quand le système n'est pas très complexe (dans notre cas le ZSimWin3.21) ou bien en utilisant les équations mathématiques déduite de la cinétique chimique et électrochimique décrivant une partie ou bien la totalité de l'impédance du système [27].

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [4], [10], [16].

La spectroscopie d'impédance électrochimique représente un bon moyen pour déterminer (la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge, la résistance de polarisation, la capacité de la double couche et dans certains cas le coefficient de diffusion), pour étudier la cinétique du phénomène de corrosion [16].

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (Solartron 1260) et d'une interface électrochimique (Solartron 1470) piloté par les logiciels Solartron Z-Plot et Corrware. Les spectres d'impédances sont tracés aux potentiels de corrosion dans les milieux d'étude préalablement définis. Le domaine de fréquence est compris entre 20 KHz et 1mHz. La perturbation sinusoïdale appliquée à une amplitude de 20mV [27].

Les spectres d'impédances obtenus sont traités avec le logiciel Z-VIEW, et modélisés par le logiciel ZSimWin3.21 et par la résolution des équations chimique et électrochimiques suspectés et déjà signalés dans la littérature dans une perspective de l'approche du circuit électrique équivalent du système qui semble très complexe.

La partie suivante détaille le concept d'impédance électrochimique [2] et les différents phénomènes pouvant se produire dans une cellule électrochimique ainsi quelques profils des diagrammes dans le plan de NYQUIST [3] qui peuvent être observés en corrosion. Un circuit électrique équivalent et une équation mathématiques peuvent décrire l'évolution de l'impédance en fonction de la cinétique électrochimique.

III.2. Concept d'impédance électrochimique

Les mesures en courant continu sont très aléatoires. Il peut être intéressant d'étudier le comportement de nos dépôts soumis à un courant alternatif de fréquence variable. On ne parle plus alors de résistance électrique mais d'impédance complexe.

L'impédance Z est la relation entre le courant qui traverse un circuit et la tension qui est appliquée aux bornes de celui-ci ; entre les valeurs efficaces de la tension et du déphasage φ entre les vecteurs tournants qui, à chaque instant, représente la tension V et le courant I en régime sinusoïdale. L'impédance Z peut aussi être représentée sous forme complexe $R + jX$.

2.1. Circuit en série :

Un exemple de circuit en série est donné par la (Fig. III.3) celui-ci est traversé par un courant sinusoïdal I de fréquence f et de pulsation $\omega = 2\pi f$, son impédance est :

$$\mathbf{Z = V / I = R - j / \omega C} \quad \text{(III.1)}$$

où R est la résistance

et C est la capacité du condensateur.

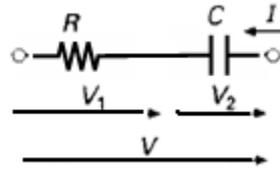


Figure. III.3 : Circuit en série

Le vecteur $V_1 = R I$ est en phase avec le courant I alors que le vecteur $V_2 = j X I$ est déphasé de $-\pi / 2$ (Fig. III.4).

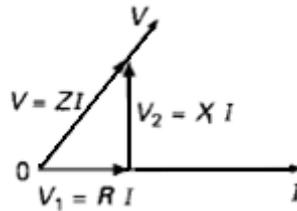


Figure. III.4 : Représentation vectorielle du circuit en série

où V_1 et V_2 sont les modules des vecteurs tension.

En électrochimie on a pris l'habitude de considérer comme positif le vecteur $j X I$; de ce fait, dans le diagramme dit de NYQUIST Z_{Re} , Z_{Im} (où Z_{Re} et Z_{Im} sont les parties réelles et imaginaire de Z), les réactances capacitives sont portées positivement en ordonnées, contrairement à la convention utilisée en électrotechnique (Fig. III.5)



Figure. III.5 : Représentation de l'impédance Z du circuit en série dans le plan de NYQUIST

2.2. Circuit en parallèle :

On applique à ce circuit (Fig. III.6) une tension sinusoïdale V de pulsation ω , que l'on suppose de phase nulle. Par définition on appelle admittance le rapport :

$$Y = I / V = G - j B \tag{III.2}$$

où $G = 1 / R$ est la conductance

Et $B = 1 / X$ est la susceptance du circuit.

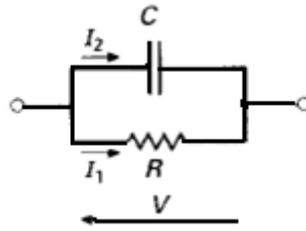


Figure. III.6 : Circuit parallèle

Le vecteur $I_1 = G V$ est en phase avec la tension V alors que le vecteur $I_2 = j B V$ est déphasé de $-\pi / 2$ (Fig. III.7).

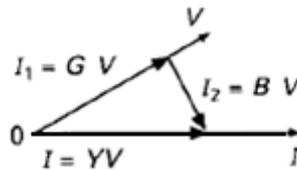


Figure. III.7 : représentation vectorielle du circuit parallèle

où I_1 et I_2 sont les modules des vecteurs intensité

L'impédance $Z = 1 / Y$ du circuit parallèle est représentée sur la (Fig. III.8)

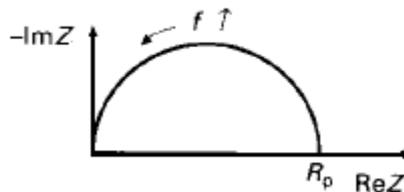


Figure. III.8 : Représentation de l'impédance Z du circuit parallèle dans le plan de NYQUIST

D'un point de vue expérimental, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdale se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques.

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \phi$), soit en coordonnées cartésiennes (Z_{Re}, Z_{Im})

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}| \exp j \varphi = \mathbf{Z}_{\text{Re}} + j \mathbf{Z}_{\text{Im}} \quad (\text{III.3})$$

D'après ces quantités on peut tirer :

_ d'une part, $|\mathbf{Z}|^2 = (\mathbf{Z}_{\text{Re}})^2 + (\mathbf{Z}_{\text{Im}})^2$ et $\varphi = \arctan(\mathbf{Z}_{\text{Im}} / \mathbf{Z}_{\text{Re}})$

_ d'autre part, $\mathbf{Z}_{\text{Re}} = |\mathbf{Z}| \cos\varphi$ et $\mathbf{Z}_{\text{Im}} = |\mathbf{Z}| \sin\varphi$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur les figures qui suivent dans le cas du circuit équivalent d'une cellule électrochimique (Fig. III.9) qui a pour impédance :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{R}_e + \frac{1}{\frac{1}{\mathbf{R}_t} + j \mathbf{C}_d \omega} \quad (\text{III.4})$$

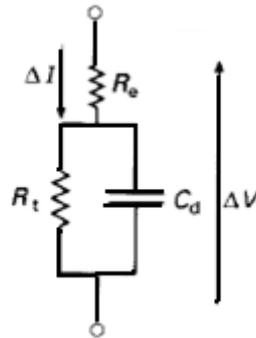


Figure. III.9 : Circuit équivalent d'une cellule électrochimique

où \mathbf{R}_e résistance d'électrolyte
 \mathbf{C}_d capacité de double couche
 \mathbf{Z}_F impédance Faradique

Ce modèle modélise généralement les métaux immergés. \mathbf{R}_e modélise la résistance de l'électrolyte, \mathbf{C}_d la capacité de double couche (qui modélise l'interface métal/solution où les molécules ou ions adsorbés forment un condensateur) \mathbf{R}_t la résistance de polarisation (qui modélise les échanges de charges se produisant au niveau de l'interface métal/solution, à travers la double couche, sous la forme de réaction d'oxydo-réduction).

$Z(\omega)$ est tracé sur la (figure. III.10) dans le plan complexe ($-Z_{Im}$, Z_{Re}) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie.

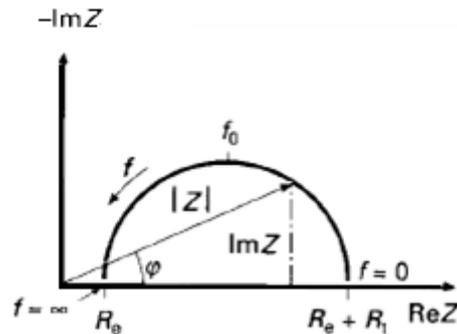


Figure. III.10 : Tracé de l'impédance dans le plan de complexe d'une cellule électrochimique (Plan de NYQUIST)

Dans la (figure. III.11) un tracé dans le plans de BODE permet d'observer les variations de $|Z|$ et de φ avec la fréquence ; Z_{Re} et Z_{Im} peuvent être tracées de façon similaire.

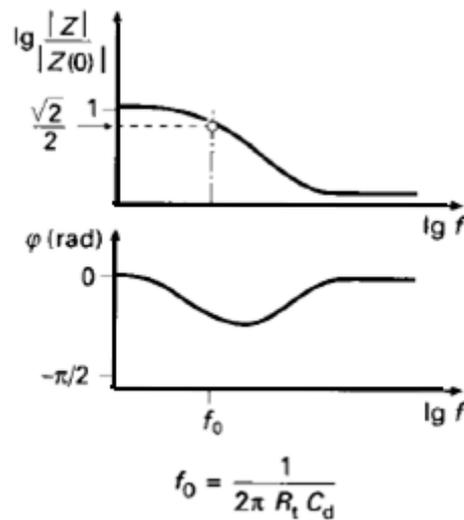


Figure. III.11 : Tracé de l'impédance dans le plan de BODE d'une cellule électrochimique

Remarque : Il est plus commode d'utiliser la représentation de BODE car elle permet le traitement des données dans un large domaine de fréquences contrairement à NYQUIST où le paramétrage fréquentiel concerne quelques points seulement. De plus la représentation conjointe de la phase et du module permet de savoir si une ou plusieurs constantes de temps caractérisent le circuit.

2.3. Les éléments et leurs significations physiques :

Le diagramme de NYQUIST représente l'impédance dans le plan complexe $- \text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Le logiciel « **ZSimpWin 3.21** » permet d'analyser ces diagrammes afin de déterminer les circuits électriques équivalents aux cellules. Le principe du calcul consiste à déterminer les valeurs des éléments d'un circuit (résistance, capacité, inductance) imposé par l'opérateur (Tableau. III.1). Ces éléments se manipulent de la même manière que pour des calculs en électricité.

composant	Relation tension-courant	impédance
résistance	$U = I \cdot R$	$Z = R$
inductance	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
capacité	$I = C \, DE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Tableau. III.1 : Composants simples utilisés pour modéliser les systèmes électrochimiques.

2.3.1. Résistance (R) :

- Résistance de l'électrolyte (résistance de la solution)
- Résistance du matériau solide ou du film d'oxyde
- Résistance du transfère de charge (transfert d'électron à travers l'interface)

2.3.2. Condensateur (C) :

- Capacité de la double couche (à l'interface liquide-solide)
- Capacité d'un matériau solide (film diélectrique d'oxyde)

2.3.3. Inductance (L) :

Représente l'état d'adsorption

2.3.4. Élément de phase constante CPE (Q) :

Représente les rugosités de la surface, et les dispersions des constantes de temps.

2.3.5. Élément (Warburg) (W) :

Représente les processus de diffusion d'une couche semi-infinie et les lignes semi-infinies de transmission.

2.3.6. Diffusion Finie (O).

Qui représente une diffusion dans une couche d'épaisseur finie (plus réaliste que W).

III.3. les différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode / électrolyte :

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\Delta^2 \phi = 0 \quad \text{où } \phi \text{ représente le potentiel} \quad (\text{III.5})$$

3.1. Concept de chute ohmique :

Les phénomènes cités précédemment ont pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE l'électrode référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers [37]. La chute ohmique est alors décrite comme étant une résistance de l'électrolyte R_e . L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (\text{III.6})$$

3.2. Phénomène de la double couche :

Il peut aussi être observé à l'interface électrode / électrolyte un autre phénomène qui consiste en la formation d'une double couche d'ions (figure. III.12). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de

cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_c(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{avec, } C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{III.7})$$

où C est la capacité, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique

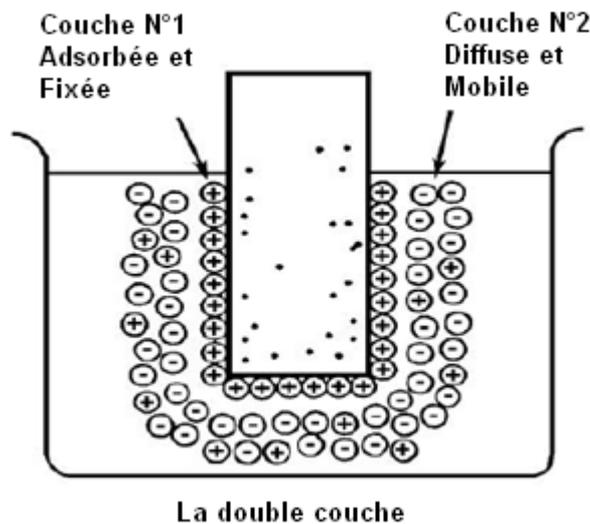


Figure. III.12 : Représentation de la double couche par Kauffman [37]
(les points dans l'électrode représentent des charges négatives)

3.3. Modèle de l'impédance d'une interface électrochimique :

Il peut se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



où k_d et k_i sont les vitesses de réaction directe et inverse exprimées en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

3.3.1. Changements de concentration :

Supposant que la solution est diluée et que le flux d'une espèce i peut être séparé entre un flux de diffusion et un flux de migration dans un champ électrique. Si les propriétés de transport (D_i , μ_i) sont uniformes au sein de la solution et, par suite, sont indépendantes des concentrations C_i , en l'absence de réaction chimique, ces dernières obéissent à l'équation :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta^2 c_i - \mathbf{v} \cdot \Delta C_i + F n_i \mu_i \Delta (C_i \Delta E) \quad (\text{III.9})$$

où $v(\text{m}^{-1})$ est la vitesse du liquide, $D_i(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ le coefficient de diffusion des espèces i , μ_i la mobilité de l'espèce i ($\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), F est la constante de Faraday ($96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), le nombre de charge de l'espèce i et E (V) le potentiel électrique. Ainsi, la concentration est modifiée sous l'influence simultanée des phénomènes de diffusion, de convection et de migration.

A l'instar de l'électrode à disque tournant donne naissance à un gradient de concentration constant à l'électrode.

Le gradient de concentration est alors situé dans une couche appelée **couche de Nernst**.

L'équation de transport se réduit alors à l'**équation de Fick** :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta^2 c_i \quad (\text{III.10})$$

3.3.2. Equation du courant faradique I_F :

Les conditions initiales explicitent l'homogénéité de la solution électrolytique avant l'établissement du courant, cependant les conditions aux limites impose, à une distance suffisamment grande de l'électrode, que les concentrations des espèces soient égales à celle se trouvant au sein de la solution [16]. Les conditions aux limites à la surface de l'électrode sont imposées par les bilans de charge sont égaux au courant faradique (première loi de Fick) :
 Pour $t \geq 0$ et $Z = 0$ on aura l'équation du courant faradique I_F qui est donnée par la loi de la cinétique hétérogène :

$$I_F(t) = nFA [k_d c_{ox}(0, t) - k_i c_{red}(0, t)] \quad (III.11)$$

où la concentration superficielle est supposée être égale à la concentration des espèces dans la solution près de la surface ($z = 0$) et A est l'aire de l'électrode.

3.3.2.1. Vitesses de réaction :

$$K_d = k_d^0 \exp(-\alpha n F E / R T) \quad \text{et} \quad K_i = k_i^0 \exp[(1-\alpha) n F E / R T]$$

où k_d^0 et k_i^0 sont des constantes indépendantes de E .

3.3.2.2. Calcul de la réponse en courant correspondante à une faible perturbation :

En supposant qu'une faible perturbation $\Delta E \exp(j\omega t)$ est appliquée au système, la réponse en courant correspondante, $\Delta I_F \exp(j\omega t)$, est obtenue en différenciant les équations (III.10) et (III.11) puis en éliminant les termes en $\exp(j\omega t)$:

$$\frac{\Delta I_F}{n F A} = -\frac{\alpha n F}{R T} k_d \overline{C_{ox}(0)} \Delta E + k_d \Delta C_{ox}(0)$$

$$\frac{(1-\alpha) n F}{R T} k_i \overline{C_{red}(0)} \Delta E - k_d \Delta C_{red}(0) \quad (III.12)$$

$$j\omega \Delta C_i(Z) = D_i \frac{\partial^2 \Delta C_i(Z)}{\partial Z^2} \quad (III.13)$$

où Δc_i est une faible variation de c_i et i représente les indices Ox et Red ; $\overline{C_i(Z)}$ est la concentration des espèces pour une polarisation continue, telle que :

$$c_i(Z, t) = \overline{C_i(Z)} + \Delta C_i(Z) \exp(j\omega t)$$

Les équations (III.12) et (III.13) conduisent à deux concepts importants : la résistance de transfert de charges et l'impédance de Warburg.

3.3.2.3. La résistance de transfert de charge R_t :

Si l'électrode est le siège d'un transfert de charges sans diffusion, le courant comporte deux composants :

- 1- Le courant de charge de l'interface qui rend compte du comportement capacitif du système.
- 2- Un courant de transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte auquel est associée une impédance de transfert, le déphasage dans ce cas est encore dû au processus de charge. Dans tous les cas la réaction de transfert de charge est couplée au transport de matière vers l'électrode (pour le réactif) ou vers la solution (pour les produits)

R_t est définie par :

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial E} \right) C_i \quad (\text{III.14})$$

L'équation (4) conduit donc à :

$$\frac{1}{R_t} = A \frac{n^2 F^2}{RT} (-\alpha k_d \overline{C_{OX}} - (1 - \alpha) k_i \overline{C_{red}})$$

où $\overline{C_i} = C_i(0, t \rightarrow \infty)$.

3.3.2.4. Impédance de Warburg :

L'impédance dans le plan complexe (NYQUIST) est une ligne à 45 °, elle correspond à un élément de phase constante (CPE) avec un $n = 0,5$. La diffusion est l'explication possible pour ce phénomène [37].

L'impédance de Warburg est un exemple d'un élément de phase constante pour lequel l'angle de phase est une constante de 45 ° et indépendante de la fréquence. L'ampleur de l'impédance de Warburg est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence ($1/\omega^{1/2}$) comme on peut s'y attendre pour une CPE avec un $n = 0,5$. Le Warburg est unique parmi les CPE parce que les composantes réelles et imaginaires sont égales à toutes les fréquences et les deux dépendent de $1/\omega^{1/2}$.

3.3.2.4.1. Equation de Warburg :

La perturbation de concentration $\Delta c_i(0, t)$ est déduite de la solution générale de l'équation (15) obtenue après avoir éliminé les termes en $\exp(j\omega t)$:

$$\Delta c_i(Z) = M_i \exp(Z \sqrt{j\omega/D_i}) + N_i \exp(-Z \sqrt{j\omega/D_i}) \quad (\text{III.15})$$

Les constantes d'intégration M_i et N_i résultent des conditions aux limites d'une hypothèse sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes.

3.3.2.4.2. Couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie [16] :

Les équations qui définissent une impédance de Warburg sont :

$$Z_\omega = \sigma/\omega^{1/2} - j\sigma/\omega^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

$$|Z_\omega| = \sqrt{2} \sigma / \omega^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

et le coefficient de Warburg σ est donnée par :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_O^{1/2} C_O^b} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^b} \right) \quad (\text{III.18})$$

L'équation pour σ s'applique aux deux réactions réversibles et quasi-réversibles pour lequel les deux moitiés du couple sont solubles. Les indices O et R représentent l'oxydation et la réduction des espèces, et C^b désigne une concentration en vrac (désordre). D est le coefficient de diffusion des espèces.

3.3.2.4.3. Couche de diffusion d'épaisseur finie :

Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [16] :

$$Z_{\omega} = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\sigma_n^2}{D}\right)}{\sqrt{j\omega} \frac{\sigma_n^2}{D}} \quad (\text{III.19})$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et σ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Le coefficient de Warburg σ , peut être déterminé à partir de la pente de la parcelle de Warburg, ou en ajustant à un modèle de circuit équivalent qui comprend une impédance de Warburg [37]. Cependant, la plupart des programmes équivalents de modélisation de circuits remplace σ par Y_0 . Y_0 est l'ampleur de l'admission ($= 1 / Z$) à $\omega = 1 \text{ rad / s}$ ($\sim 0,16 \text{ Hz}$).

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} Y_0} \quad (\text{III.20})$$

Les unités de σ [$\text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$] et les unités de Y_0 [$\text{s}^{1/2}$]

Un élément d'impédance de Warburg peut être utilisé pour modéliser la diffusion linéaire semi-infinie, c'est une diffusion non restreinte à une électrode de grande planéité. C'est la situation la plus simple de la diffusion, parce que c'est seulement la distance linéaire de l'électrode qui compte.

III.4. Relation théoriques entre le courant de corrosion et les résistances de transfert de charge et de polarisation, dans différentes conditions :

Le tableau suivant [16] présente, pour différentes hypothèses sur les réactions anodiques et cathodiques, les relations entre R_p et I_{corr} d'une part, et R_t et I_{corr} d'autre part. On voit que I_{corr} peut être relié à R_t dans deux cas intéressants (limitation partielle par diffusion et transfert électronique en plusieurs étapes) où la technique usuelle utilisant la résistance de polarisation serait en défaut. Cependant R_p doit être utilisé de préférence dans le cas des électrodes passives (acier inoxydable, aluminium anodisé).

Cas N°	Contrôle cinétique de la		Relation avec le courant de corrosion I_{corr}	
	Réaction anodique	Réaction cathodique	Résistance de polarisation R_p	Résistance de transfert R_t
1	Transfert électronique Tafélien en une étape	Transfert électronique Tafélien en une étape	$\frac{b_a b_c}{2,303 (b_a - b_c) I_{corr}}$	$\frac{b_a b_c}{2,303 (b_a - b_c) I_{corr}}$
2	Transfert électronique Tafélien en une étape	Purement diffusionnel	$\frac{b_a}{2.303 I_{corr}}$	$\frac{b_a b_c}{2,303 (b_a - b_c) I_{corr}}$
3	Transfert électronique Tafélien en une étape	Contrôle mixte partiellement diffusionnel	Equation compliquée, dépend du degré de contrôle par la diffusion	$\frac{b_a b_c}{2,303 (b_a - b_c) I_{corr}}$
4	n_a étapes irréversibles consécutives Tafélienne (b_a^i)	n_c étapes irréversibles consécutives Tafélienne (b_c^i)	Equation compliquée, dépend de l'ensemble des vitesses de réaction	$\frac{1}{2.303 \left(\frac{1}{n_a} \sum_{i=1}^{n_a} \frac{1}{b_a^i} - \frac{1}{n_c} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{1}{b_c^i} \right) I_{corr}}$
5	Dissolution passive	Un seul transfert Tafélien irréversible sur la surface passive	$\frac{b_c}{2.303 I_{corr}}$	Equation compliquée, dépend des cinétiques de dissolution et de passivation

Tableau. III.2 : Relation entre le courant de corrosion et résistances de transfert et de polarisation, dans différentes conditions [16].

Comme l'utilisation de R_p , l'emploi de R_t a tout d'abord pour but d'indiquer les changements de la vitesse de corrosion en fonction des variables de l'environnement corrosif.

III.5. Présentation de quelques phénomènes pouvant se dérouler pendant la corrosion dans les plans de NYQUIST et interprétation :

En principe, n'importe quelle cellule électrochimique peut être représentée par un modèle électrique ; Ce modèle est un circuit électrique, fondamentalement constitué par des éléments linéaires, c'est -à-dire (résistances, condensateurs, et inductances);

Pour des systèmes plus complexes, des éléments non linéaires ont été présentés, comme l'élément à phase constante (CPE) ou l'élément de Warburg.

En électrochimie, rares sont les véritables condensateurs. En pratique, les condensateurs sont remplacés par des éléments appelés éléments a phase constante (CPE : Constant Phase Element) de symbole Q (ou q) et dont l'impédance dépend de deux paramètres Q et α . Avec $0 < \alpha \leq 1$.

5.1. Transfert de charge :

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$\mathbf{I = I_F + I_c} \quad (\text{III.21})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de NYQUIST, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure. III.13) [6], [29].

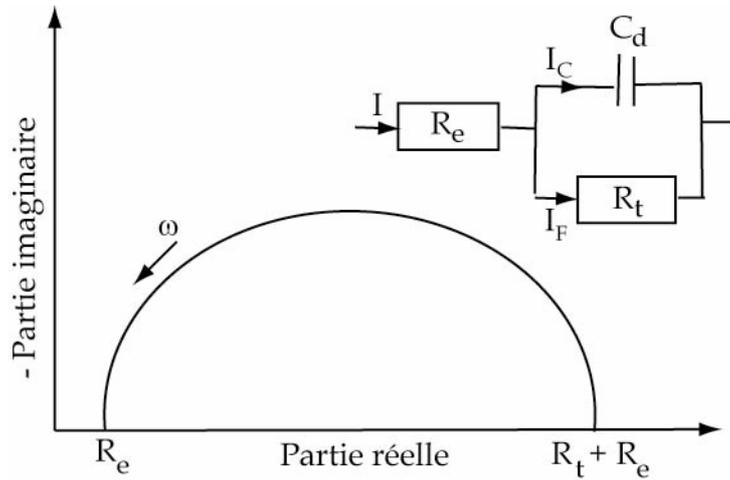


Figure. III.13 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

Equation équivalente à ce circuit :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{R}_e + \frac{\mathbf{R}_t}{1+j\omega \mathbf{R}_t \mathbf{C}_d} \quad (\text{III.22})$$

La valeur de la résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte ou résistance de la solution de conductivité finie. Dans le cas où l'électrolyte assure une bonne conductivité, la valeur de la résistance de l'électrolyte R_e sera faible. 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 ou de la solution R_e . 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_t 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.

5.2. 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 [11]. 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 le plan de NYQUIST est aplati (Figure. III.14). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui représente une capacité partielle, qui est représentée par la valeur n . Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [12], [29].

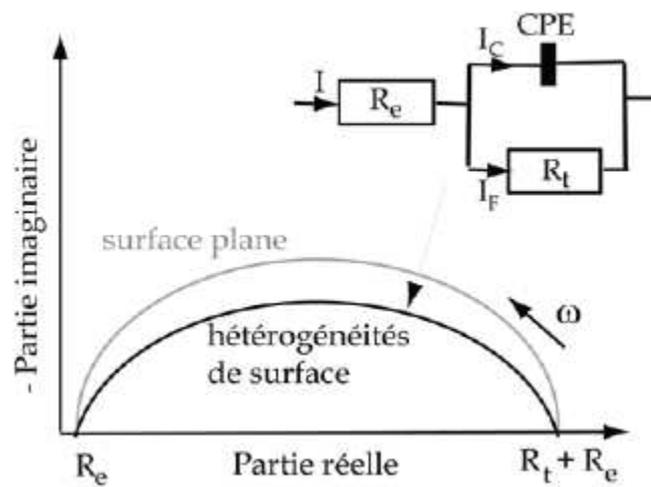


Figure. III.14 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

5.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, 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. III.15). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

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 .

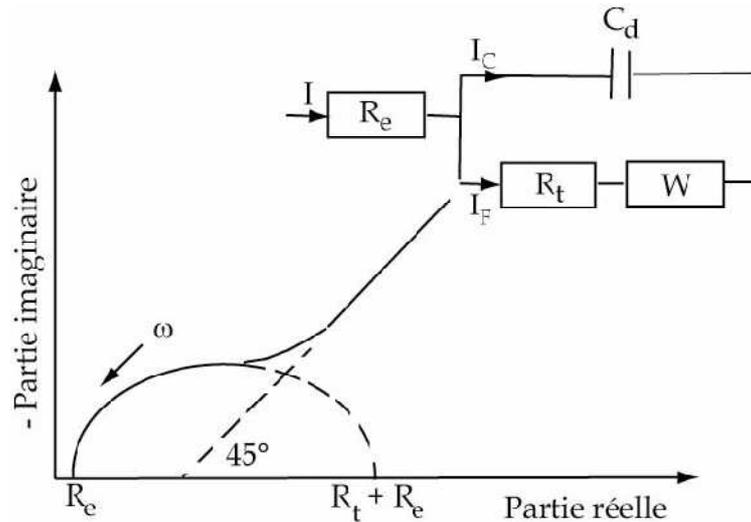


Figure. III.15 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

Equation équivalente à ce circuit :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t + W(\omega)}{1 + j\omega(R_t + W(\omega))C_d} \quad (\text{III.23})$$

5.4. Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de NYQUIST présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de 22,5° avec l'axe des abscisses (figure. III.16) .

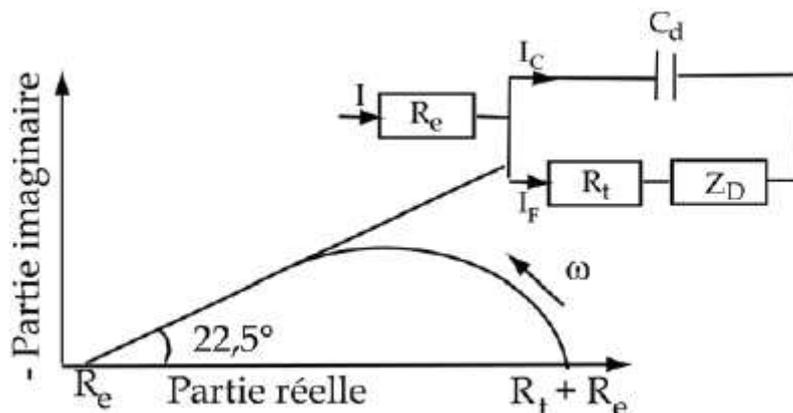


Figure. III.16 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D .

Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

Equation équivalente à ce circuit :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t + Z_D(\omega)}{1 + j\omega(R_t + Z_D(\omega))C_d} \quad (\text{III.24})$$

5.5. 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. III.17) [16]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

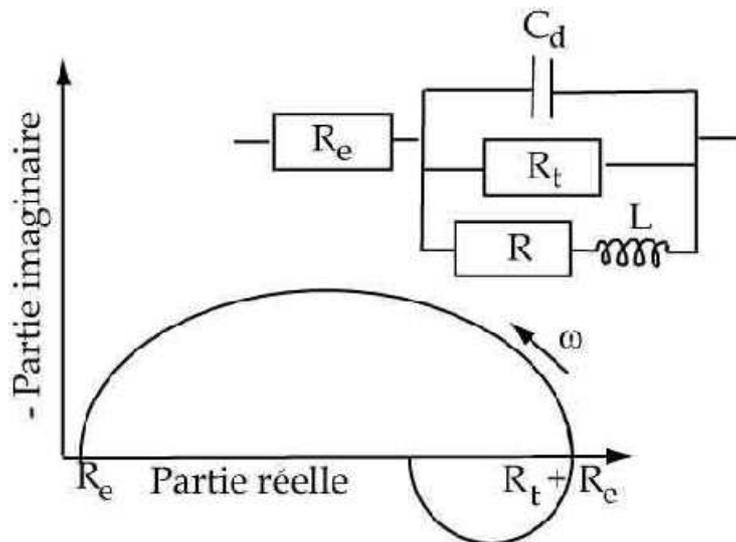


Figure. III.17 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

Equation équivalente à ce circuit :

$$Z_T(\omega) = R_e + \frac{Z(\omega)}{1+j\omega Z(\omega) Cd} \quad (III.25)$$

où $Z(\omega)$ est l'équation de la branche $(R_t(RL))$ donnée par l'équation suivante :

$$Z(\omega) = \left(\frac{1}{R_t} + \frac{1}{R+j\omega L} \right)^{-1} \quad (III.26)$$

5.6. Métaux revêtus :

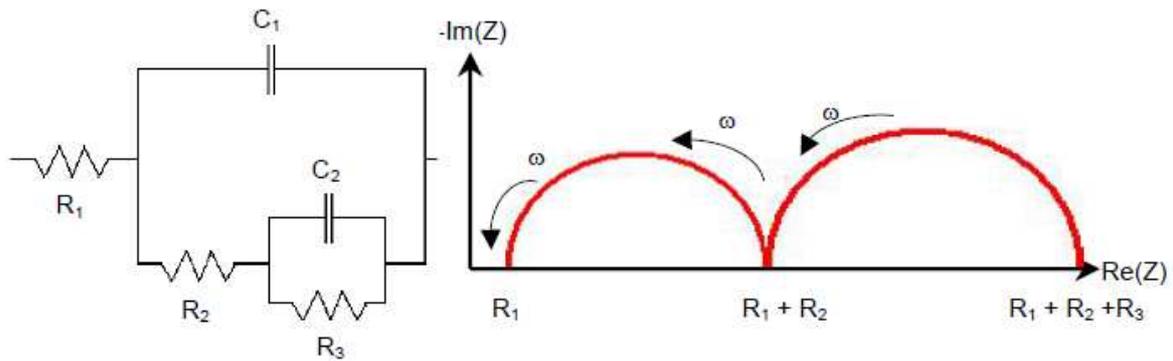


Figure. III.18 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, des métaux revêtus et schéma électrique équivalent.

Ce modèle est très employé pour modéliser les métaux revêtus. R_1 modélise la résistance de l'électrolyte, C_1 et R_2 la capacité et la résistance du revêtement [16], C_2 la capacité de double couche et R_3 la résistance de polarisation qui modélisent l'interface métal/solution au fond des pores.

III.6. Les types de circuits équivalents de l'aluminium et ses alliages possédants un sens physique trouvés dans la littérature :

6.1. Circuits équivalent de l'aluminium pur :

6.1.1. Le circuit pour le cas d'une surface homogène :

Ce modèle suppose que la surface est couverte par un film à 3 dimensions, passif, homogène, et non poreux qui bloque les réactions extérieures, présentant une résistance de solution (R_{Ω}) en série avec une combinaison parallèle de la résistance ohmique de la couche passive (R_{ox}) et de la capacité d'oxyde (C_{ox}), ce circuit à été proposé par K.Jüttner [42], [27], [43] (figure. III.19).

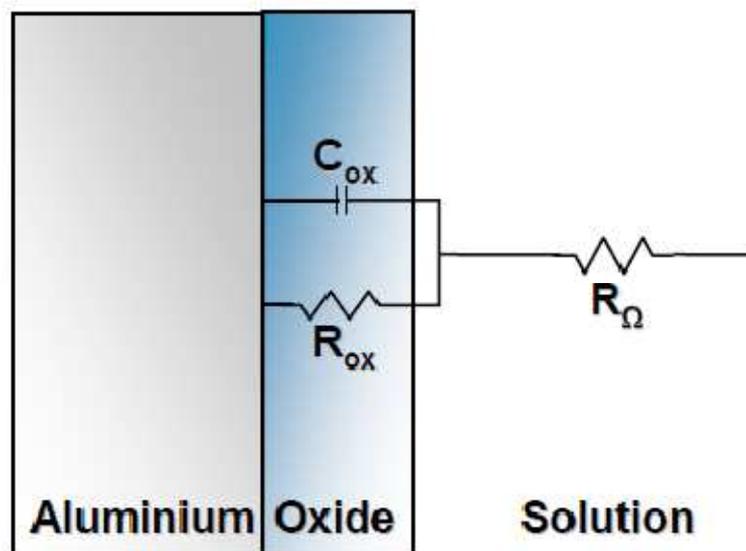


Figure. III.19 : circuit équivalent de l'aluminium pur proposé par K. Jüttner [42].

6.1.2. Circuit pour le cas d'une surface hétérogène :

La surface réelle de l'électrode solide n'est pas homogène, donc que le circuit précédent est incomplet dans la réalité.

Un grand nombre de circuits équivalents ont été proposé, en impliquant des contributions parallèles, des processus qui se produisent à différents emplacements de l'électrode métallique.

Les hétérogénéités peuvent être dues à la présence d'une seconde phase, sous forme de particules intermétalliques, d'un état de surface hétérogène dû à l'élaboration, à l'état de contraintes variable à la surface, et à la morphologie de la corrosion, cas d'une corrosion par piqûre, (Figure. III.20).

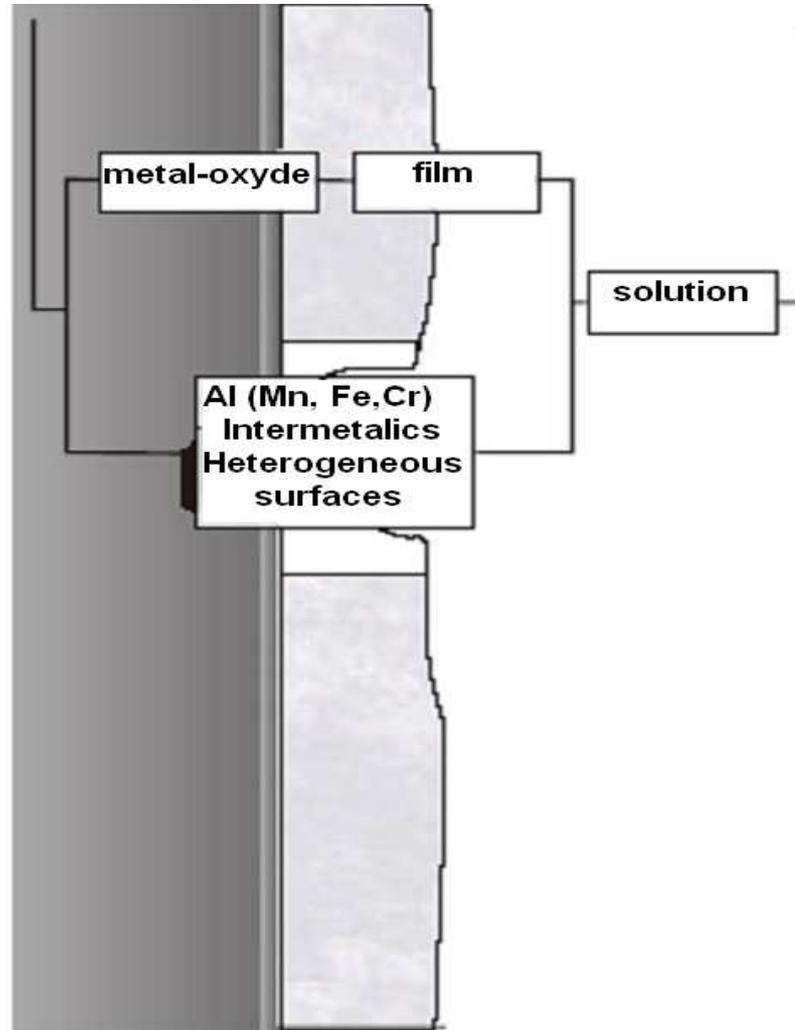


Figure. III.20 : circuit équivalent réel pour l'aluminium pur.

6.1.3. Circuit équivalent pour une corrosion par piqûre de l'aluminium :

C'est un circuit équivalent typique pour l'aluminium ayant subi une corrosion localisée par piqûres. Les différentes contributions du film d'oxyde, et du secteur corrodé par piqûre sont prises en considération (figure. III.22).

Dans le film d'oxyde, l'écoulement du courant peut être réalisé par une conduction électronique (R_{ox}) ou par un chargement/déchargement d'un condensateur (C_{ox}), l'alumine se comporte presque comme diélectrique, montrant des valeurs très élevées de R_{ox} .

À l'interface d'oxyde/solution, deux processus sont considérés, un processus faradique, correspondant à une réaction de transfert de charge (R_{ct}) et au chargement / déchargement du condensateur représentant la double couche (C_{dl}), θ représente la fraction de surface corrodé par piqûres.

Dans la région de piqûres, la réaction de transfert de charge et la double couche sont supposées existés à l'interface métal/solution, avec une résistance additionnelle de la solution dans la piqûre. Le circuit équivalent de cette situation à été proposé par G.R.T.Scheller et al [27].

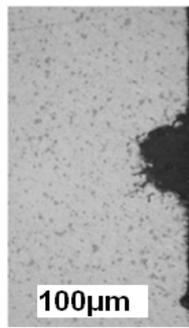


Figure. 21 : Aluminium corrodé par piqûres [43]

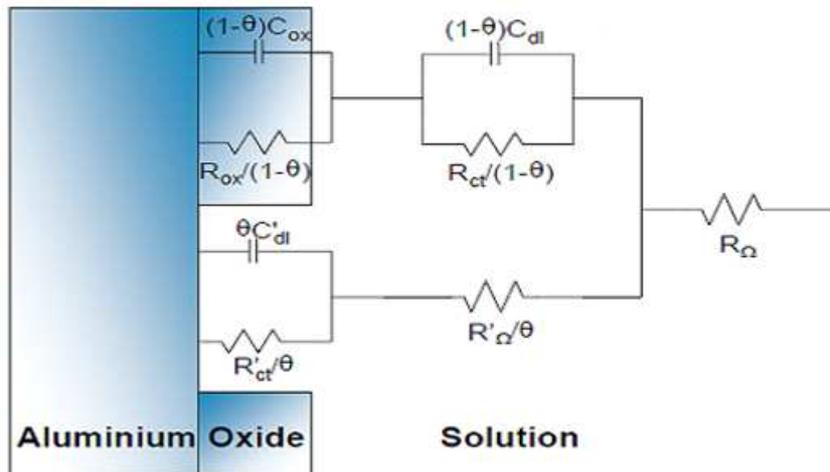


Figure. III.22 : Circuit équivalent pour une corrosion par piqûre de l'aluminium.

(θ : fraction de surface corrodé par piqûres)

Le circuit équivalent représenté par la figure. III.23 est une simplification du précédent, en raison du caractère diélectrique de l'oxyde d'aluminium, on considère que aucun processus na lieu à l'interface d'oxyde/solution le circuit à été proposé par K.Jüttner [42]

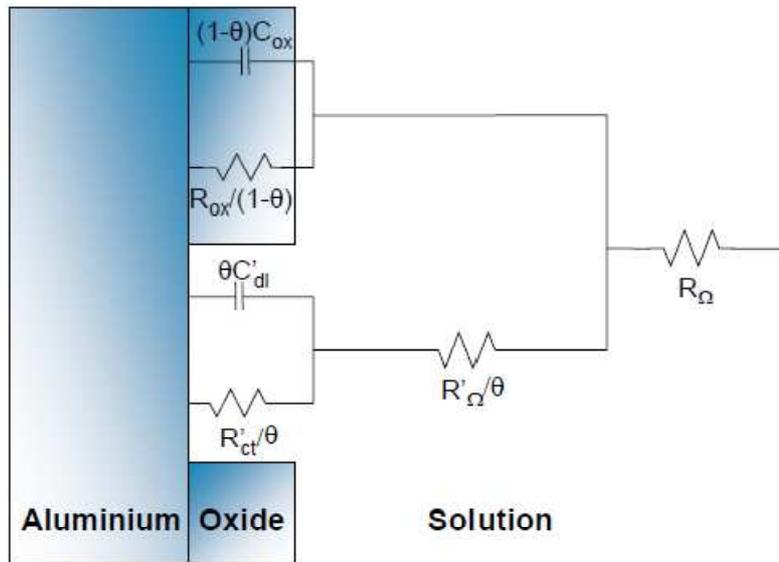


Figure. III.23 : Circuit équivalent de la corrosion par piqûre pour l'aluminium simplifié.

Une approche tout à fait différente peut être suivie afin d'obtenir un circuit équivalent, cette approche consiste à développer un modèle théorique qui tient compte de tous les phénomènes physico-chimiques impliqués, celui-ci peut être validé après un bon accord aux données expérimentales. Un tel travail a été effectué sur la base d'une recherche dans la littérature, les papiers des travaux d'Armstrong et d'Edmondson et de Chao, de Lin et de Macdonald [27], [42],[43] ayant pour résultat un circuit équivalent théorique qui explique les divers processus ayant lieu à l'interface de métal/oxyde, dans le film passif et à l'interface d'oxyde/solution est résumé par la figure. III.24.

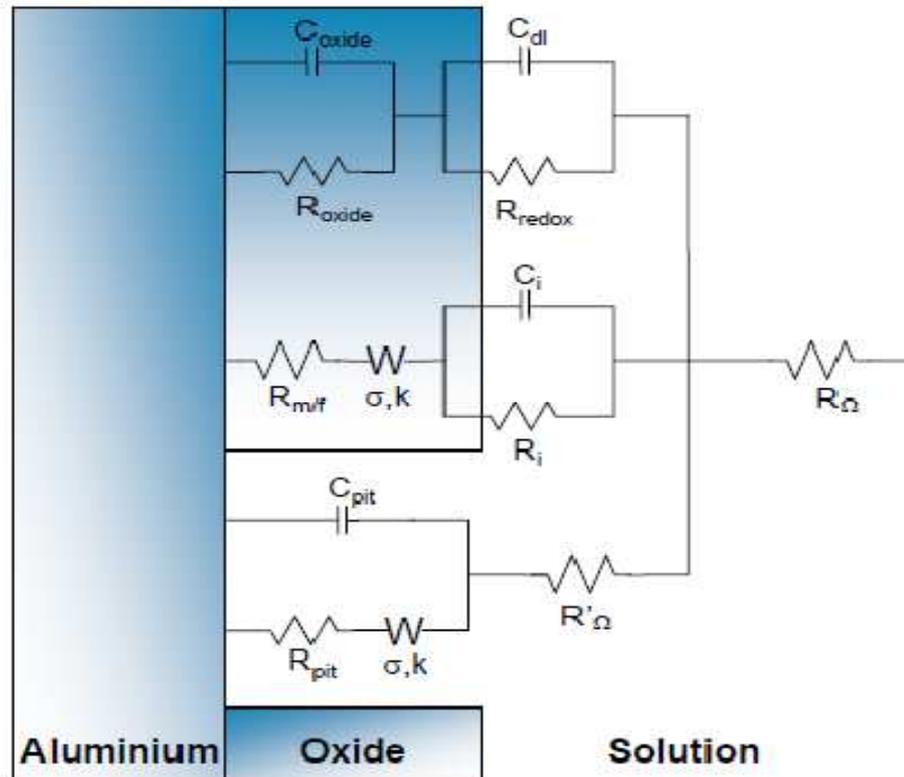


Figure. III.24 : circuit équivalent théorique de la corrosion de l'aluminium

6.1.4. Chemin électronique :

- A travers le film ($R_{oxyde} C_{oxyde}$)
- À l'interface d'oxyde/solution ($R_{oxyde} C_{dl}$)

6.1.5. Chemin des ions :

- Formation des cations a l'interface Métal/oxyde ($R_{m/f}$)
- Écoulement des cations à travers le film (W)
- Processus inter-facial selon Armstrong ($R_i C_i$)

6.1.6. Surface ayant subie une corrosion par piquêre :

Puisque ce modèle a été dérivé en prenant en considération les divers processus pouvant se produire dans le système d'aluminium/oxyde/solution, il devrait être d'application générale. Cependant, le grand nombre d'éléments et des paramètres, rend ce circuit peu

convenable pour des applications pratiques. Néanmoins, des circuits simplifiés peuvent être obtenus pour différents systèmes. Le modèle a été examiné pour l'aluminium pur dans une solution à 3.5% de chlorure de sodium pour différents pH. Les résultats ont prouvé l'utilité du circuit en décrivant le comportement de ce système, permettant la quantification des divers paramètres impliqués [43].

6.2. Circuit équivalent proposé dans la littérature pour les alliages d'aluminium-Magnésium :

Dans ce qui suit nous présentant les circuits équivalents utilisés pour la simulation des courbes d'impédance électrochimiques, proches des courbes que nous avons obtenues lors de nos essais sur l'alliage d'aluminium-magnésium AA5083-H321.

6.2.1. Circuit équivalent proposé par J.R. Scully :

Le circuit proposé par J.R.Scully [41] repose sur les hypothèses suivantes :

- La seconde phase représente une hétérogénéité ;
- Le début de la corrosion par piqûre est lié aux emplacements des particules intermétalliques.

Ce circuit est le scénario le plus complexe, celui-ci touche les alliages d'aluminium-magnésium souffrant de la corrosion par piqûre [41] (figure. III.25), où α représente la fraction de surface qui s'est corrodé par piqûres et θ représente la fraction de surface des particules intermétalliques.

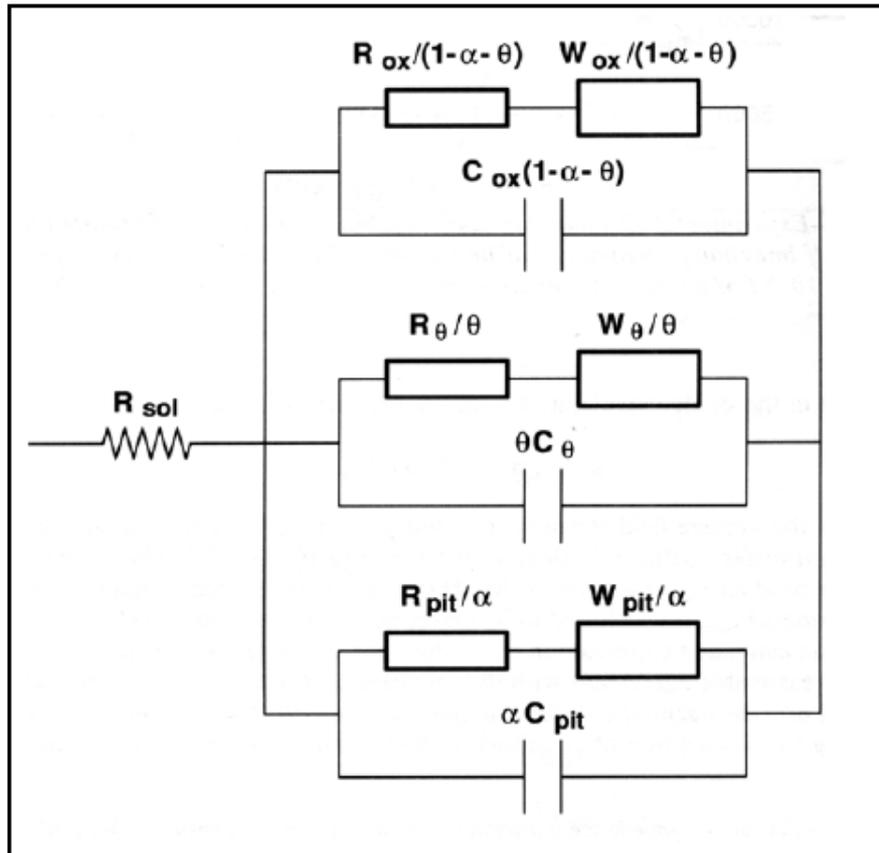


Figure. III.25 : Circuit équivalent pour la caractérisation de la corrosion des alliages d'aluminium-Magnésium dans le cas le plus complexe.

6.2.2. Circuits équivalents proposés par K. Djafarzadeh et al :

Ces circuits ont été proposés par K. Djafarzadeh et al figure. III.26 [27], pour la modélisation de la cinétique de corrosion de l'alliage AA5083-H321, utilisé sous forme de barreaux de 20mm de diamètres, dans une solution de 3.5% de NaCl sous convection forcée, sous fréquences variantes de 100 kHz à 20mHz.

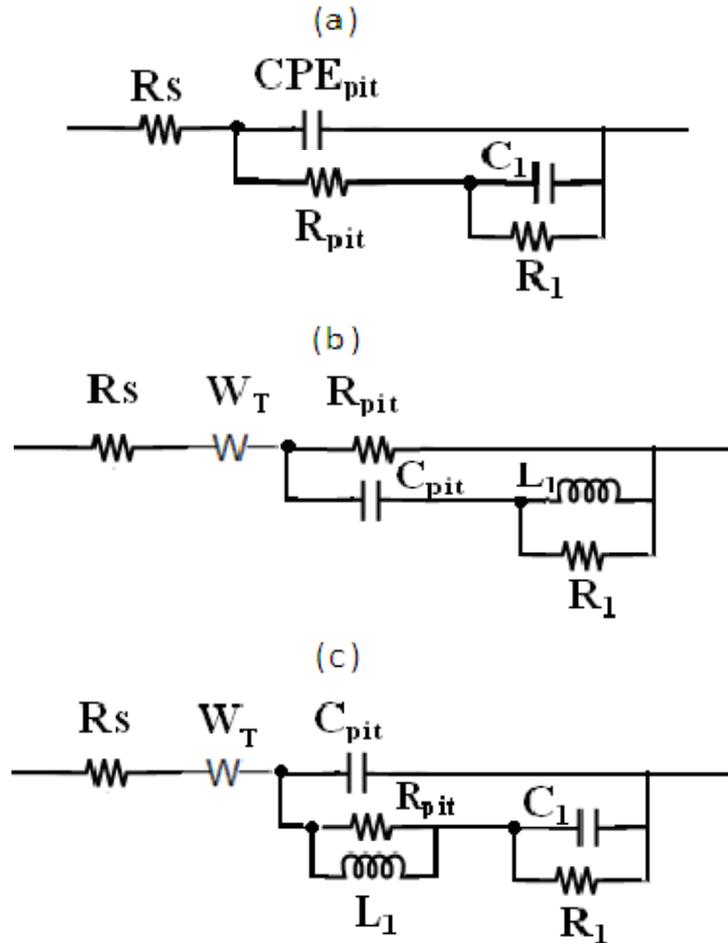
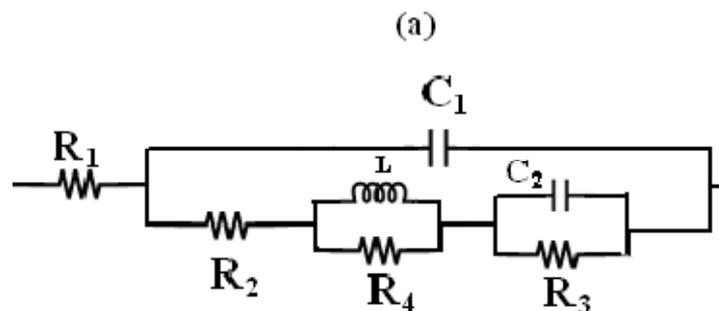


Figure. III.26 : Circuits équivalents proposés par K.Djafarzadeh et al. Pour l'alliage AA5083-H321. (a) pour le cas d'impédance avec uniquement deux boucles capacitatives. (b), (c) pour le cas d'impédance avec une boucle capacitive et une autre inductive.

6.2.3. Circuits équivalents proposés par A.Aballe et al :

Ce circuit à été appliqué par J.Orlikowski et al pour la modélisation des courbes d'impédance, de la corrosion sous traction de l'alliage 5083 dans une solution de 3% de NaCl, sous fréquences variantes de 100 kHz à 3Hz. la surface d'essai est de 7,5 cm².



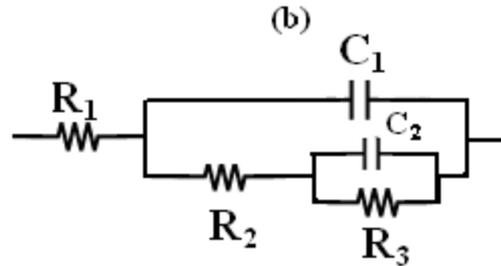


Figure. III.27 : a) et b) Circuit équivalent proposé par E.J. Bessone pour l'alliage d'aluminium 5051, b) Circuit appliqué par J.Orlikowski et al pour l'alliage 5083[27]

6.2.4. Circuit équivalent proposé Ladislav Vrsalović.

Ce modèle à été proposé pour la modélisation des courbes d'impédances de l'alliage d'aluminium à 2,5% de magnésium, dans une solution de 3.5% de NaCl, sous fréquences variantes de 100kHz à 10mHz [27].

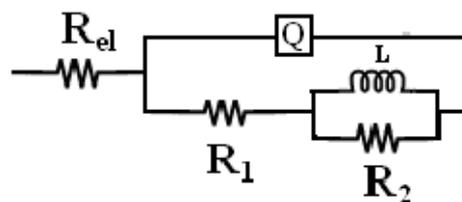


Figure. III.28 : Circuit équivalent pour modéliser les courbes d'impédances de l'alliage Al-2,5%Mg proposé par Ladislav Vrsalović.

Nous tenons à signaler qu'après une longue durée de corrosion (par exemple un mois), dans une solution de 3% NaCl, les points obtenus sur les courbes d'impédance sont généralement dispersés, ceci rend la modélisation difficile, donc il est conseillé de ne pas prendre en considération les caractéristiques électrochimiques des essais après une longue durée de corrosion.

III.7. Conclusion :

La transmission du courant entre une électrode et un électrolyte s'accompagne généralement de phénomènes physicochimiques non instantanés. Les processus de charges d'adsorption ou de transfert (diffusion, migration, convection), provoquent un comportement non linéaire.

L'impédance est une technique dynamique, qui vient en complément aux techniques stationnaires, en ce sens qu'elle renseigne sur les processus élémentaires de la réaction globale. Le domaine de fréquence exploré dans cette technique étant vaste, plusieurs processus peuvent être révélés. Ainsi le courant transmis par une électrode inerte ne servira qu'à charger la double couche, ou d'une manière générale l'interface; l'impédance est alors capacitive. Le déphasage qui apparaît lorsqu'on applique une surtension (dv) sinusoïdale, traduit le fait que la mise en charge du condensateur n'est pas instantanée.

Si l'électrode est le siège d'un transfert de charges sans diffusion, le courant comporte deux composants :

- Le courant de charge de l'interface qui rend compte du comportement capacitif du système.
- Un courant de transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte auquel est associée une impédance de transfert. Le déphasage, dans ce cas est encore dû au processus de charge. Dans tous les cas la réaction de transfert de charge est couplée au transport de matière vers l'électrode (pour le réactif) ou vers la solution (pour les produits).

Il peut apparaître de ce fait une impédance de diffusion, appelée IMPEDANCE DE WARBURG, lorsqu'on peut négliger la contribution de la migration et la convection au transport. L'origine du déphasage propre à cette impédance est lié au fait que, l'application de la tension alternative dv entraîne une modulation alternative des espèces électro-actives présentes à l'interface, par rapport à leurs valeurs stationnaires. Il en résulte une onde concentrationnaire déphasée de $n/4$ par rapport à l'onde excitatrice et dont l'expression est obtenue à partir de la seconde loi de FICK qui régit les processus de transport en régime variable. Ainsi une impédance diffusionnelle révélée dans un domaine de fréquence précis (basses fréquences) traduit le fait que le transport de matière participe à la cinétique.

Signalons qu'à la suite des phénomènes d'adsorption, il peut apparaître une impédance inductive.

La possibilité de partager le courant en différents composants conduit à l'établissement du modèle de comportement du système, c'est à dire à la représentation en termes de circuit électrique de l'interface à l'instar des circuits électriques classiques.

Le chapitre suivant sera l'application de ces études théoriques, sur une cellule électrochimique, composée d'une électrode de travail en alliage d'aluminium-magnésium, de référence AA5083-H321, dans un électrolyte à 3% NaCl.

Après l'obtention des résultats d'impédances, notre travail consiste à simuler ces courbes d'impédances à des circuits électriques équivalents, et cela se fait en deux méthodes. L'une est la modélisation par les équations de la cinétique de dissolution de l'aluminium, en considérant que l'électrode de travail est constituée uniquement de l'aluminium. L'autre est la modélisation par des circuits électriques équivalents, déduits à partir de l'allure des diagrammes expérimentaux des impédances par le biais du logiciel « **ZSimpWin 3.21** ».

Dans notre cas l'objectif est de trouver les valeurs des éléments résistifs, capacitifs et inductifs des circuits proposés qui approximent le mieux les résultats expérimentaux. La fonction qui est supposée gérer notre processus est de ce fait l'impédance des circuits.

C.Gabrielli [16] a signalé un cas particulier de corrosion de matériaux hétérogènes, dont les courbes d'impédance électrochimiques sont similaires aux courbes que nous avons obtenues, lors d'un processus commandé par une réaction de diffusion qui peut être supposée infiniment rapide. Et dans ce cas selon les valeurs des constantes de l'équation d'impédance, cette impédance peut inclure un effet capacitif ou un effet capacitif associé à un effet inductif.

Deux méthodes de modélisation vont être suivit :

La première est la modélisation par les équations de la cinétique de dissolution de l'aluminium, en considérant que l'électrode de travail est constituée uniquement de l'aluminium. Un grand nombre de réactions et de mécanismes (parmi elles certaines très compliquées), ont été analysés par l'utilisation de la méthode Epelboin et al, cette méthode à été utilisé et développé par L.Legrand [39] et al pour l'analyse et la simulation les courbes d'impédance de dissolution de l'aluminium.

La deuxième est la modélisation par des circuits électriques équivalents, déduits à partir de l'allure des diagrammes expérimentaux des impédances par le biais du logiciel « **ZSimpWin 3.21** ». Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur est doit être justifié par une étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit. Les valeurs obtenues sont celles qui donnent le diagramme de NYQUIST théorique le plus proche du diagramme expérimental.

L'alliage que nous allons étudier est un alliage de provenance industriel à base d'aluminium-Magnésium qui a pour référence **AA5083-H321**.

Ce chapitre commence par une présentation de l'alliage utilisé au cours de cette l'étude, puis les différentes techniques de modélisation.

IV.1. Caractéristiques de l'alliage AA5083-H321 :

Nous avons choisi l'alliage **AA 5083 – H 321** dans la famille des alliages Aluminium-Magnésium en raison de ces nombreuses applications dans plusieurs secteurs tels que (l'industrie Navale, l'industrie automobiles, l'industrie aéronautique et industrie alimentaire alimentaire...etc.), de son pourcentage en Magnésium et de ces bonnes propriétés mécaniques, physiques et chimiques.

Sa composition chimique est donnée dans le Tableau. IV.1.

Eléments	Cu	Mg	Fe	Mn	Cr	Si	Zn	Ti	Other
Concentration	0,1	4 – 4,9	0,4	0,3 - 1	0,25 – 0,5	0,4	0,25	0,15	0,15

Tableau. IV.1 : Composition chimique de l'alliage AA-5083 – H 321.

- Les échantillons préparés pour le traitement thermomécanique proviennent d'une tôle de 12,7x77x1600 mm. Il s'agit d'un alliage de provenance industriel.
- L'échantillon a donc subi dans l'industrie :
 - ✓ un laminage à chaud ;
 - ✓ un laminage à froid ;
 - ✓ stabilisation.
 - ✓ Et un recuit d'une durée de 90 minutes à une température de 420°C et refroidis à l'air libre dans le laboratoire;
- La solution de corrosion été une solution de 3% NaCl.

Le tracé des courbes d'impédance électrochimique et l'approche du circuit électrique du phénomène de corrosion a été effectuer sur la surface perpendiculaire à la surface du laminage.

IV.2. Modélisation par la méthode de dissolution de l'aluminium :

Le comportement anodique de l'aluminium en milieu chlorure en régime stationnaire, sur la base des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique ; La modélisation de celui-ci était le principale objectif mené par L.LEGRAND et al dans leur étude [39].

Les courbes d'impédance de l'alliage que nous avons obtenues sont proches aux courbes modélisées par L.LEGRAND et al dans leurs études, par le biais d'un modèle cinétique représenté par le circuit équivalent de la figure. IV.1.

Les spectres expérimentaux révèlent l'existence d'un effet capacitif et d'un effet inductif aux basses fréquences, le schéma réactionnel proposé par le modèle suppose la dissolution de l'aluminium Al^{+3} avec le passage par l'espèce intermédiaire Al^{+1} et formation d'un précipité qui bloque partiellement la corrosion du métal, l'alliage étudié et constitué essentiellement de l'aluminium, c'est pour cette raison que nous avons pensé à continuer nos investigation en utilisant le modèle de dissolution d'aluminium, afin de trouver le modèle correspondant à l'alliage AA5083-H321.

Pour rendre compte des résultats expérimentaux L.LEGRAND et Al ont proposé le schéma réactionnel suivant:



où K_1, K_2, K_3 sont respectivement les constantes des vitesses des réaction (IV.1), (IV.2) et (IV.3).

Ce schéma fait intervenir la dissolution en deux étapes de l'aluminium. La réaction (IV.1) conduit à l' Al^{+1} (adsorbé), dont la variation du taux de recouvrement est de θ_1 avec la surtension E qui génère un effet inductif sur la courbe d'impédance, tandis que la réaction

(IV.2) conduit à la formation d'un composé de Al^{+3} (adsorbé) qui passe ensuite en solution via la réaction (IV.3) ; ce composé est fortement adsorbé sur une fraction θ_2 de la surface et bloque la réaction de dissolution. L'augmentation de θ_2 avec la surtension génère un effet capacitif. Le taux de recouvrement atteint rapidement 1.

Un tel modèle conduit à un blocage trop important de la dissolution de l'aluminium. Le taux de recouvrement θ_2 atteint rapidement 1. La densité du courant dépend alors principalement de la constante de vitesse de dissolution de l'aluminium K_d dont la valeur, indépendante de la surtension E , est fixée par la fréquence caractéristique f_2 de la deuxième boucle capacitive.

Pour aboutir à des simulations de plus en plus proches aux résultats expérimentaux, nous considérons en parallèle au schéma réactionnel ci-dessus une réaction électrochimique (IV.4) de dissolution de l'aluminium à partir de l'espèce intermédiaire Al^{+1} (adsorbé), en parallèle à ces réactions :



où K_4 est la constante de vitesse de la réaction (IV.4).

Les simulations effectuées selon le schéma de ce modèle rendent compte qualitativement des divers phénomènes observés sur la courbe de polarisation et sur les spectres d'impédance.

2.1. Les hypothèses prises en considération au cours de cette méthode :

- ✓ Pour les réactions électrochimiques, les constantes de vitesse varient avec la surtension E suivant la loi de Tafel ($K_i = K_i^0 \text{Exp}[b_i E]$) ou b_i est le coefficient d'activation de la réaction, K_i^0 inclut la constante de vitesse et la concentration des espèces réactives.
- ✓ Les processus d'adsorption pour les différents composés de la surface suivent l'isotherme de Langmuir.
- ✓ Le composé adsorbé est supposé se former sur toute la surface de l'électrode et bloquer partiellement la réaction de dissolution de l'aluminium.

Avec ces hypothèses, on peut écrire le bilan de matière pour les deux espèces adsorbées en surface :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = K_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_2 \theta_1 - K_4 \theta_1 \quad (IV.5)$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = K_2 \theta_1 - K_d \theta_2 \quad (IV.6)$$

où β représente le taux de recouvrement maximal des atomes métalliques à la surface de l'électrode. Il a été pris égal à $3 \cdot 10^{-9}$ pour les plans de glissement (les plans les plus denses (111)).

Le bilan électronique permet le calcul de la densité de courant :

$$\frac{J}{F} = K_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) + 2 K_2 \theta_1 + 2 K_4 \theta_1 \quad (IV.7)$$

$$J = \frac{3F K_d K_1 (K_2 + K_4)}{(K_1 K_d + K_1 K_2 + K_d K_2 + K_d K_4)} \quad (IV.8)$$

2.2. Circuit électrique équivalent au modèle de dissolution de l'aluminium :

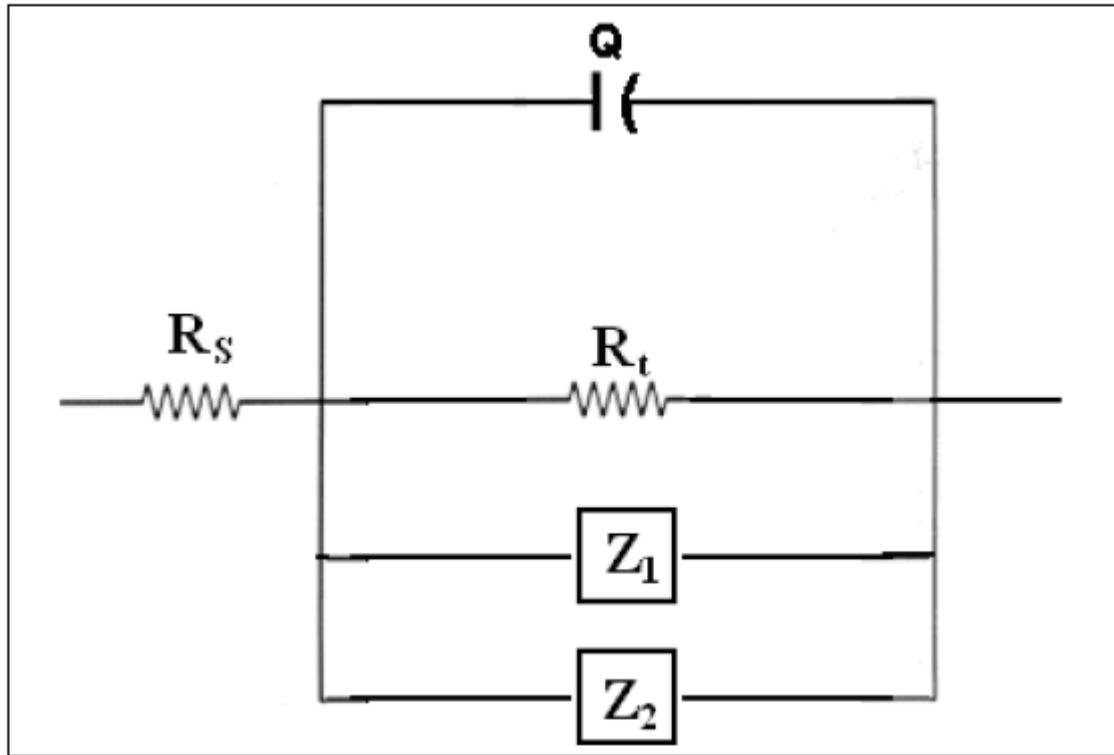


Figure. IV.1 : circuit électrique équivalent au modèle cinétique de la dissolution de l'aluminium proposé par L.Legrand [39].

2.3. Impédance de dissolution de l'aluminium :

$$Z = R_s + Z_F \quad (\text{IV.9})$$

où R_s : résistance de la solution

Z_F : impédance faradique

$$Z_F^{-1} = R_t^{-1} + Z_1^{-1} + Z_2^{-1} \quad (\text{IV.10})$$

où R_t : la résistance de transfert de charge

$$R_t^{-1} = \frac{[(2b_2 + b_1)K_2 + (2b_4 + b_1)K_4]K_1 K_d F}{(K_1 K_d + K_1 K_2 + K_d K_2 + K_d K_4)} \quad (\text{IV.11})$$

$$\mathbf{Z}_1^{-1} = \frac{[(b_1-b_2)K_2+(b_1-b_4)K_4]K_1 K_d F (-K_1 + 2K_2+2K_4)}{[\beta j\omega + (K_1+K_2+K_3)] (K_1 K_d+K_1 K_2+K_d K_2+K_d K_4)} = \frac{\sigma_2}{1 + j\omega\sigma_1} \quad (\text{IV.12})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_2^{-1} &= \frac{-b_2 k_1^2 K_2 K_d F}{(\beta j\omega+K_d)(K_1 K_d+K_1 K_2+K_d K_2+K_d K_4)} \\ &= \frac{-b_2 k_1^2 K_2 K_d F}{\left(1 + j\omega\frac{\beta}{K_d}\right)(K_1 K_d+K_1 K_2+K_d K_2+K_d K_4)} = \frac{\sigma_4}{1 + j\omega\sigma_3} \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

Les paramètres déterminés pour notre simulation sont comme suit :

$$\sigma_1 = K_1 + K_2 + K_4 \quad (\text{IV.14})$$

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= \frac{[(b_1-b_2)K_2+(b_1-b_4)K_4]K_1 K_d F (-K_1 + 2K_2+2K_4)}{K_d(K_1 + K_2 + K_4)+ K_1 K_2} \\ &= \frac{[(b_1-b_2)K_2+(b_1-b_4)K_4]K_1 K_d F (-K_1 + 2K_2+2K_4)}{K_1 K_2 + K_d \sigma_1} \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

$$\sigma_3 = \frac{\beta}{K_d} \quad (\text{IV.16})$$

$$\sigma_4 = \frac{-b_2 K_1^2 K_2 F}{K_1 K_2+K_d(K_1 + K_2 + K_4)} = \frac{-b_2 K_1^2 K_2 F}{K_1 K_2 + K_d \sigma_1} \quad (\text{IV.17})$$

$$f_1 = \frac{K_1+K_2+K_4}{2\pi\beta} = \frac{\sigma_1}{2\pi\beta} \quad (\text{IV.18})$$

$$f_2 = \frac{K_d}{2\pi\beta} = \frac{1}{2\pi\sigma_3} \quad (\text{IV.19})$$

- Z_1^{-1} correspond à la boucle inductive ; sa fréquence caractéristique est f_1 .
- Z_2^{-1} est toujours négatif et correspond à la boucle inductive ; sa fréquence caractéristique est f_2 .

L'impédance totale est calculée alors en considérant la capacité de double couche en parallèle avec Z_f .

On substitut Z_2^{-1} et Z_1^{-1} par leur valeur dans l'équation (IV.10) :

$$\mathbf{Z}_F^{-1} = \mathbf{R}_t^{-1} + \frac{\sigma_2}{1 + j\omega\sigma_1} + \frac{\sigma_4}{1 + j\omega\sigma_3} \quad (\text{IV.20})$$

$$\mathbf{Z}_F^{-1} = \mathbf{R}_t^{-1} + \frac{\sigma_2(1 - j\omega\sigma_1)}{(1 + j\omega\sigma_1)(1 - j\omega\sigma_1)} + \frac{\sigma_4(1 - j\omega\sigma_3)}{(1 + j\omega\sigma_3)(1 - j\omega\sigma_3)}$$

$$\mathbf{Z}_F^{-1} = \mathbf{R}_t^{-1} + \frac{\sigma_2(1 - j\omega\sigma_1)}{1 + \omega^2 \sigma_1^2} + \frac{\sigma_4(1 - j\omega\sigma_3)}{1 + \omega^2 \sigma_3^2} \quad (\text{IV.21})$$

où $\mathbf{V}_1 = 1 + \omega^2 \sigma_1^2$ et $\mathbf{V}_2 = 1 + \omega^2 \sigma_3^2$

$$\mathbf{Z}_F^{-1} = \mathbf{R}_t^{-1} + \frac{\sigma_2}{1 + \omega^2 \sigma_1^2} + \frac{\sigma_4}{1 + \omega^2 \sigma_3^2} - j \left(\frac{\omega\sigma_1\sigma_2}{1 + \omega^2 \sigma_1^2} + \frac{\omega\sigma_3\sigma_4}{1 + \omega^2 \sigma_3^2} \right) \quad (\text{IV.22})$$

La partie réelle de Z_F^{-1} est :

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_t^{-1} + \frac{\sigma_2}{1 + \omega^2 \sigma_1^2} + \frac{\sigma_4}{1 + \omega^2 \sigma_3^2} = \mathbf{R}_{re} \quad (\text{IV.23})$$

$$\mathbf{R}_2 = - \left(\frac{\omega\sigma_1\sigma_2}{1 + \omega^2 \sigma_1^2} + \frac{\omega\sigma_3\sigma_4}{1 + \omega^2 \sigma_3^2} \right) = \mathbf{R}_{Im} \quad (\text{IV.24})$$

Les équations (IV.23) et (IV.24) vont nous aider à écrire Z_F^{-1} sous forme complexe suivante :

$$\mathbf{Z}_F^{-1} = \mathbf{R}_1 + j \mathbf{R}_2 \quad (\text{IV.25})$$

L'équation de l'impédance du circuit est :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{R}_s + (\mathbf{Z}_F^{-1} + jC\omega)^{-1} \quad (\text{IV.26})$$

$$\mathbf{Z} = \mathbf{R}_s + (\mathbf{R}_1 + \mathbf{j} \mathbf{R}_2 + \mathbf{j} \mathbf{C}\omega)^{-1} = \mathbf{R}_s + \frac{1}{\mathbf{R}_1 + \mathbf{j} (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)}$$

Ecriture de l'impédance du circuit sous forme complexe:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{R}_s + \frac{\mathbf{R}_1 - \mathbf{j} (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)}{[\mathbf{R}_1 + \mathbf{j} (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)] [\mathbf{R}_1 - \mathbf{j} (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)]}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{R}_1 - \mathbf{j} (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)}{\mathbf{R}_1^2 + (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)^2} = \mathbf{Z}_{\text{Re}} - \mathbf{j} \mathbf{Z}_{\text{Im}} \quad (\text{IV.27})$$

$$\mathbf{Z}_{\text{Re}} = \mathbf{R}_s + \frac{\mathbf{R}_1}{\mathbf{R}_1^2 + (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)^2} = \mathbf{R}_s + \frac{\mathbf{R}_1}{\mathbf{N}} \quad (\text{IV.28})$$

$$\mathbf{Z}_{\text{Im}} = \frac{\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega}{\mathbf{R}_1^2 + (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)^2} = \frac{\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega}{\mathbf{N}} \quad (\text{IV.29})$$

où $\mathbf{N} = \mathbf{R}_1^2 + (\mathbf{R}_2 + \mathbf{C}\omega)^2$

- L'augmentation de σ_1 engendre la diminution de l'impédance de la boucle inductive, et l'augmentation de σ_2 engendre l'augmentation de cette même impédance.
- L'augmentation de σ_3 engendre la diminution de l'impédance de la 2^{ème} boucle capacitive et l'augmentation de σ_4 engendre l'augmentation de l'impédance de la 2^{ème} boucle capacitive.

2.4. Modélisation des courbes d'impédances de l'alliage 5083 par le modèle de la cinétique de dissolution de l'aluminium :

Les figures (IV.2 ; IV.3 ; IV.4) représentent, en bleu le diagramme d'impédance expérimentale en rose le diagramme de l'impédance simulé de l'alliage AA5083-H321.

Les tableaux (IV.2 ; IV.3 ; IV.4) représentent les caractéristiques de modélisation par le modèle de dissolution d'aluminium de l'alliage AA5083-H321.

Pour tester le modèle de la cinétique de la dissolution d'aluminium nous avons pris les courbes d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 immergé dans une solution à 3% NaCl pendant (24h, 144h, 216h) qui correspond à (1, 6, 9) jours de corrosion.

2.4.1. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 après 1 jour d'immersion dans une solution à 3% NaCl :

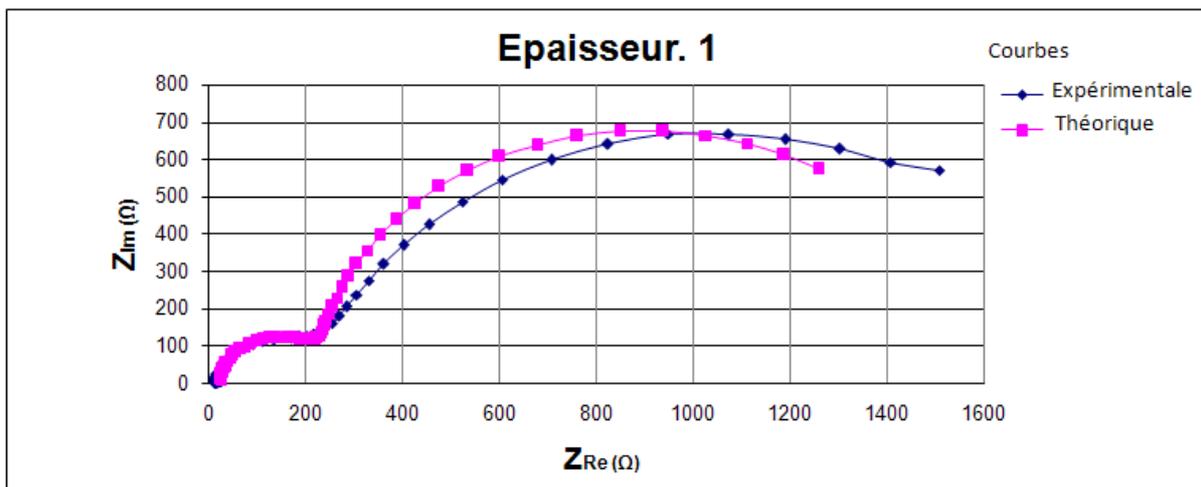


Figure. IV.2 : modélisation de la courbe d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après une journée d'immersion dans une solution à 3% NaCl.

σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	R_t^{-1}	C_d	R_s
$-5 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$-3,46 \cdot 10^{-3}$	0.0023282889	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{+1}$

Tableau. IV.2 : caractéristiques de modélisation de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après une journée d'immersion dans une solution à 3% NaCl.

2.4.2. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 après 6 jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl :

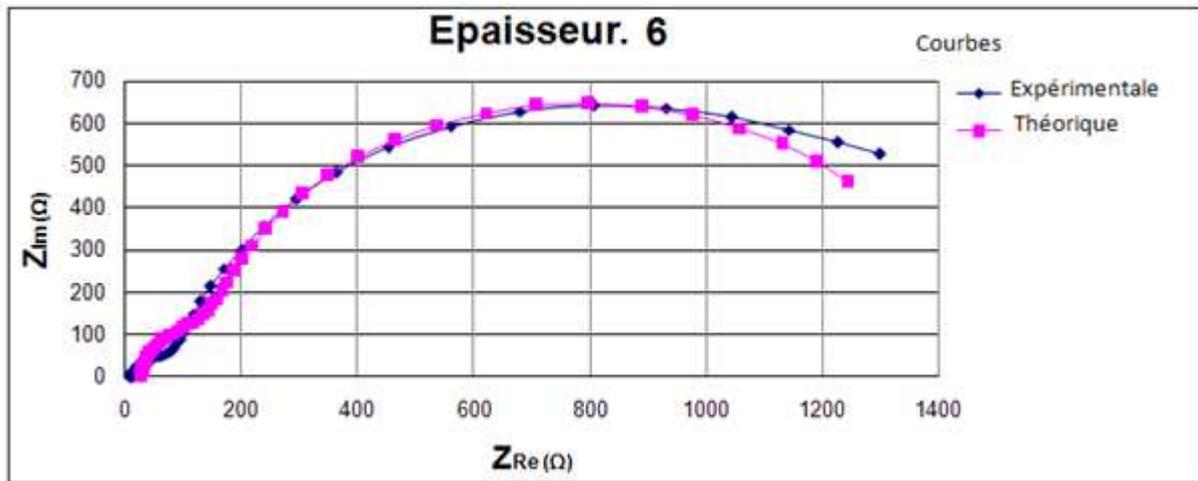


Figure. IV.3 : modélisation de la courbe d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après six jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.

σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	R_t^{-1}	C_d	R_s
$-9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-1}$	$-3,52 \cdot 10^{-3}$	0.002430134	$5,17 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{+1}$

Tableau. IV.3 : caractéristiques de modélisation de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après six jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.

2.4.3. corrosion de l'alliage AA-5083-H321 après 9 jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl :

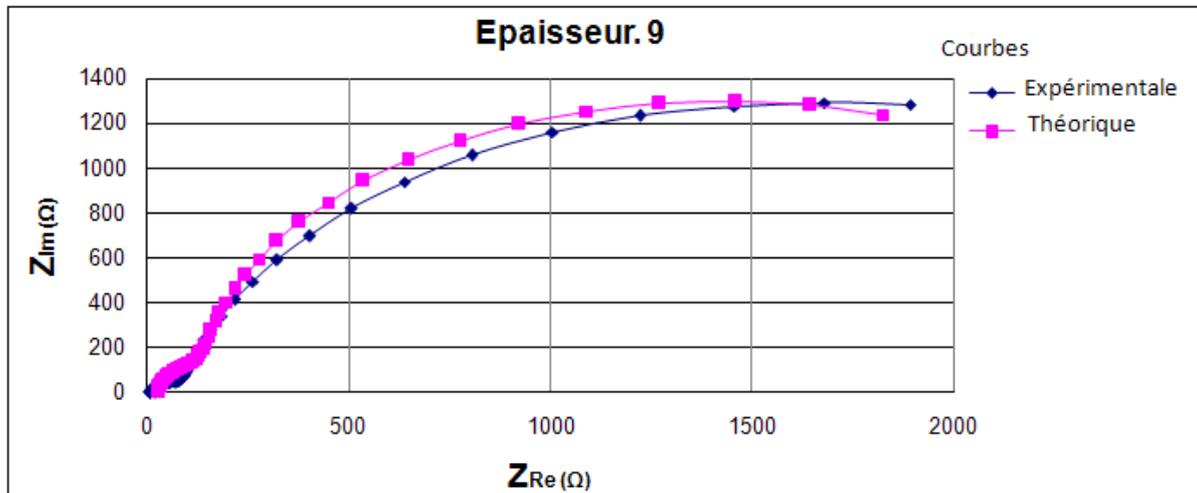


Figure. IV.4 : modélisation de la courbe d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après neuf jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.

σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	R_t^{-1}	C_d	R_s
$-9 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$-3,89 \cdot 10^{-3}$	0,002209945	$5,13 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{+1}$

Tableau. IV.4 : caractéristiques de modélisation de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après neuf jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl.

2.5. interprétation :

En conclusion de la méthode de la cinétique de dissolution de l'aluminium, malgré que nous nous sommes limités dans certains cas, à des fréquences variant de 20kHz à 131mHz, les courbes simulées ne convergent pas suffisamment des courbes expérimentales, donc se modèle c'est avéré incomplet et non valable pour le cas de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le processus de corrosion de l'alliage AA5083-H321, il ya d'autres paramètres qui contrôlent le processus de corrosion de celui-ci :

1- La dissolution du magnésium constituant les particules anodique qui induit la formation de porosité qui joue le Rôle de microcrevasses favorisant ainsi la corrosion localisée [33].

2- L'effet cathodique des particules riches en fer sur la matrice induisant un couple galvanique favorisant une corrosion galvanisé par piqûres [34], [33].

IV.3. Modélisation par des circuits électriques équivalents déduits à partir de l'allure des diagrammes expérimentaux des impédances :

Le diagramme de NYQUIST représente aisément l'impédance dans le plan complexe : $(-Z_{Im})$ en fonction de (Z_{Re}) . Le logiciel « **ZSimpWin 3.21** » nous a permis d'analyser ces diagrammes afin de déterminer les circuits électriques équivalents aux cellules. Le principe du calcul consiste à déterminer les valeurs des éléments d'un circuit (résistance, capacité, capacité partielle, inductance) imposé par l'opérateur. Les valeurs obtenues sont celles qui donnent le diagramme de NYQUIST théorique le plus proche du diagramme expérimental à 1% près. Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur est doit être justifié par une étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit.

Ce qui est important dans la modélisation c'est de trouver un modèle le plus simple possible avec un sens physique.

Pour ce faire nous devons soit:

- construire par partie un circuit équivalent.
- Consulter et essayer les modèles proposés par la littérature pour les alliages d'aluminium-magnésium.

3.1. modélisation de l'impédance avec le circuit électrique équivalent inspiré de celui proposé par J.R.Scully :

Le modèle proposé par J.R.Scully [41] pour les alliages aluminium-cuivre, et aluminium-silicium figure. 5. montre que la corrosion de ces alliages dépend de la présence des particules intermétalliques favorisant la formation des piqûres, la corrosion de ces alliages est contrôlée par la diffusion et d'adsorption capacitive au niveau de la phase mère au voisinage des particules intermétalliques et les piqûres fraîches au cours du temps. Les courbes d'impédances de l'alliage que nous avons étudié révèlent, la présence d'une réponse représentant une adsorption totalement inductive, ou une adsorption capacitive associée à une adsorption inductive, ou bien une adsorption totalement capacitive aux moyens et basses fréquences. Pour approcher cette situation nous avons proposé une modification du circuit équivalent proposé par J.R.Scully, ce dernier est représenté par la figure. IV.6.

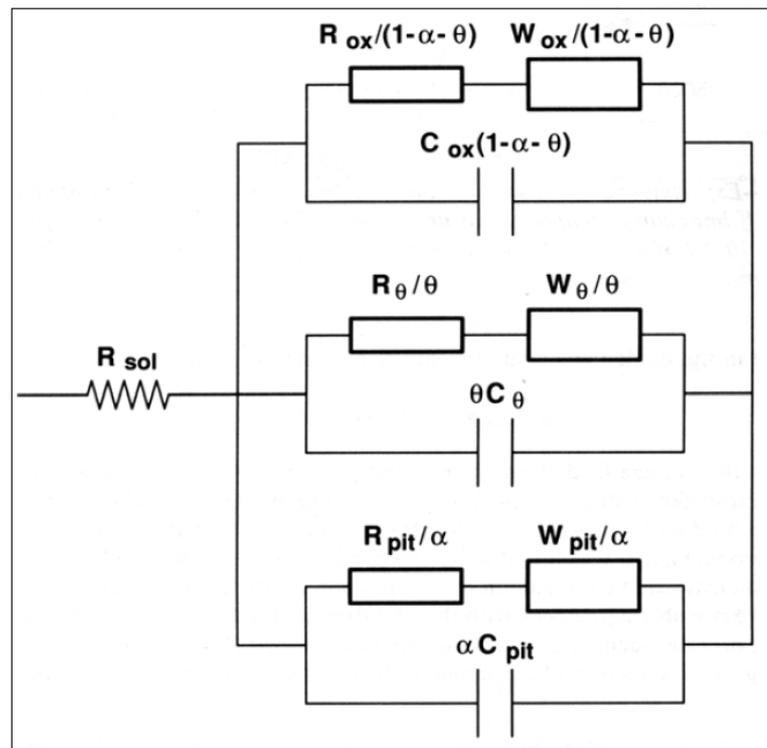


Figure. IV.5 : Circuit électrique $[R((C(RW))(C(RW))(C(RW)))]$ équivalent à la corrosion de l'alliage aluminium-cuivre et aluminium-silicium, proposé par J.R.Scully.

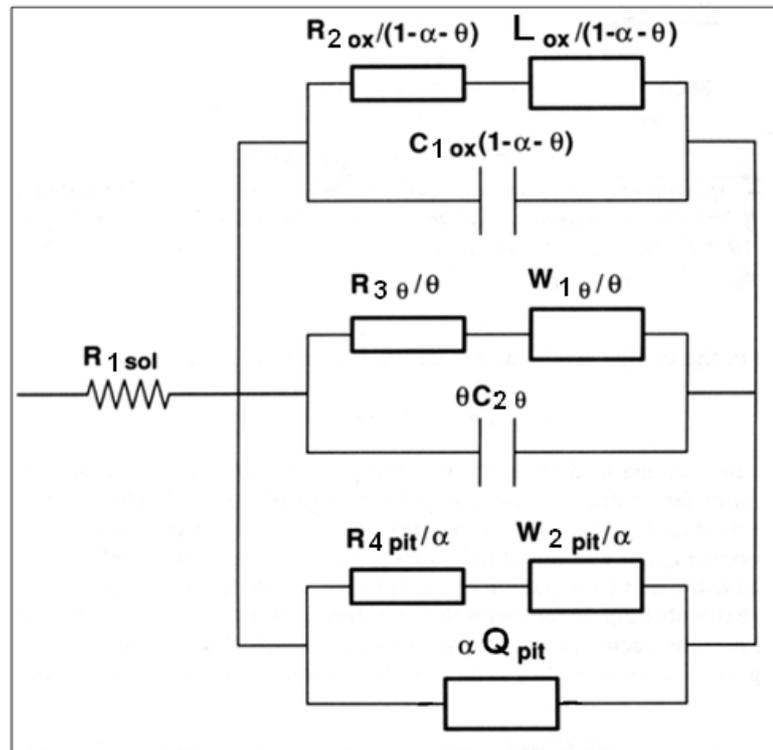


Figure. IV.6 : Circuit électrique $[R((C(RL))(C(RW))(Q(RW)))]$ équivalent à la corrosion de l'alliage aluminium-magnésium (AA5083-H321), inspiré de celui proposé par J.R.Scully.

Les figures (IV.7 ; IV.9 ; IV.11) représentent, le diagramme de NQUIST, en rouge le diagramme d'impédance expérimentale en vert le diagramme d'impédance simulé pour l'alliage AA5083-H321.

Les figures (IV.8; IV.10 ; IV.12) représentent, le diagramme de BODE :

-le module de $|Z|$ en fonction de la fréquence : en rouge le diagramme d'impédance expérimentale en vert le diagramme de l'impédance simulé pour l'alliage AA5083-H321.

-le déphasage en fonction de la fréquence : en bleu le diagramme d'impédance expérimentale en jaune le diagramme de l'impédance simulé pour l'alliage AA5083-H321.

3.1.1. Corrosion de l'alliage AA5083-H321 après 1 jour de corrosion

3.1.1.1. Diagramme de NIQUIST:

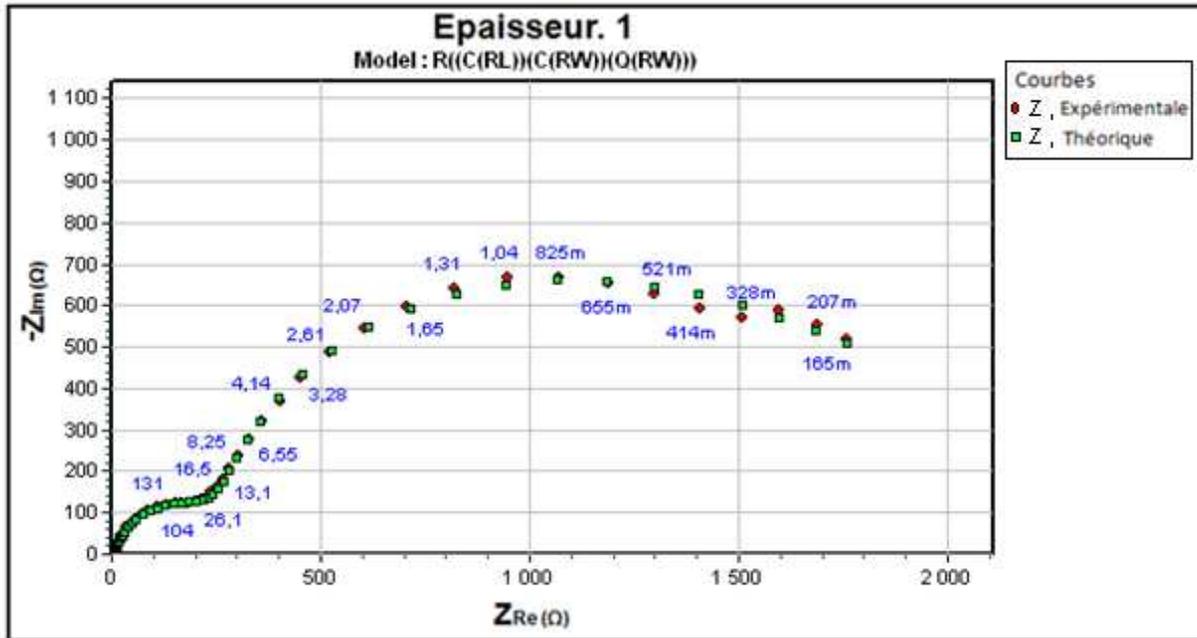


Figure. IV.7 : Diagramme de NYQUIST. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 1 jour de corrosion dans une solution à 3% NaCl.

3.1.1.2. Diagramme de BODE :

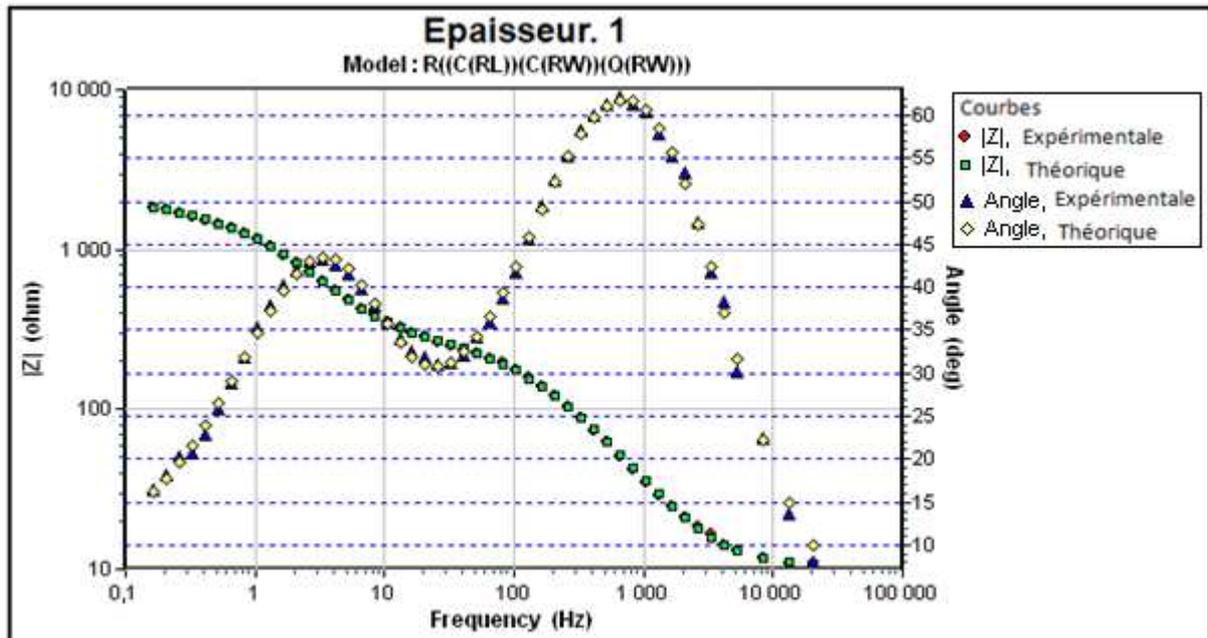


Figure. IV.8 : Diagramme de BODE. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage de l'alliage d'aluminium avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 1 jour de corrosion dans une solution à 3% NaCl.

Les courbes expérimentales se superposent avec les courbes simulées surtout à haute fréquences, ceci prouve que ce circuit électrique équivalent approche bien la réalité de la cinétique de la corrosion de cet alliage.

3.1.2. Corrosion de l'alliage AA5083-H321 après 6 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl :

3.1.2.1. diagramme de NIQUIST :

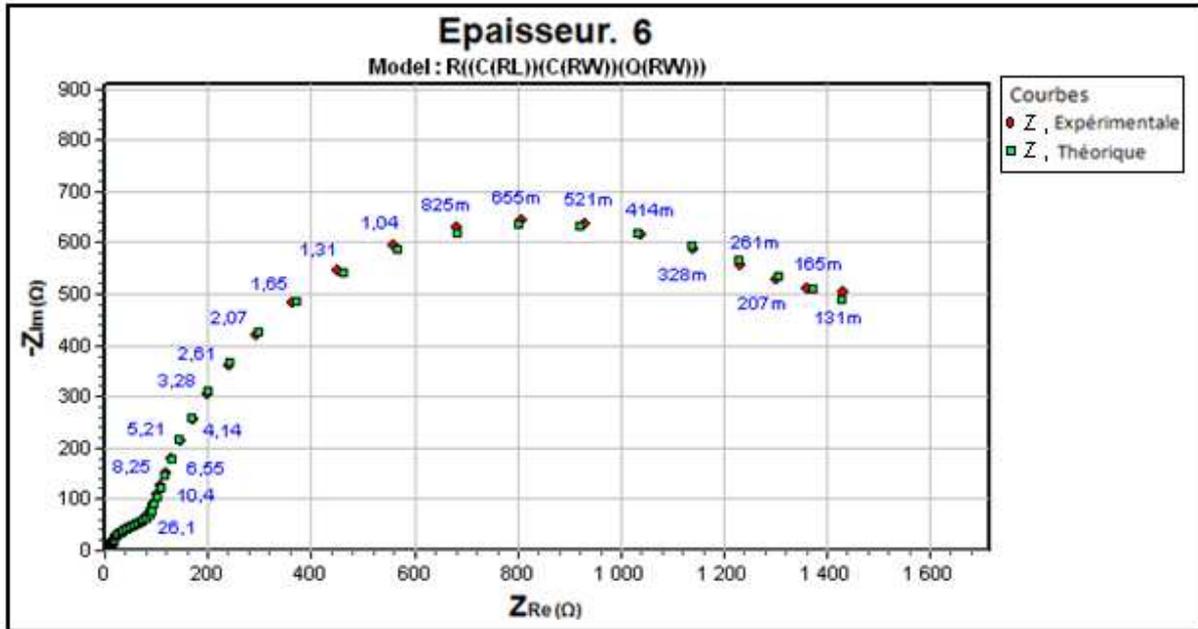


Figure. IV.9 : Diagramme de NYQUIST. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 6 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.

3.1.2.2. Diagramme de BODE :

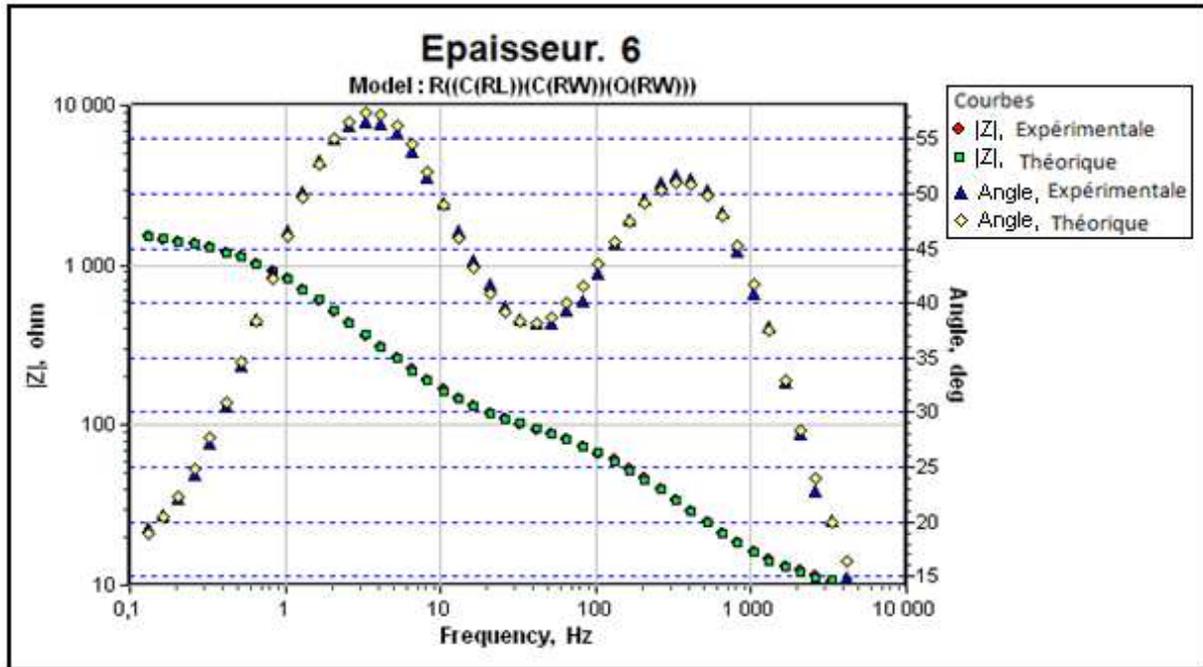


Figure. IV.10 : Diagramme de BODE. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 6 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.

Cette fois aussi les courbes expérimentales se superposent avec les courbes simulées, de ce fait le circuit électrique équivalent approche bien la réalité de la cinétique de la corrosion de cet alliage.

3.1.3. Corrosion de l'alliage AA5083-H321 après 9 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl :

3.1.3.1. diagramme de NIQUIST :

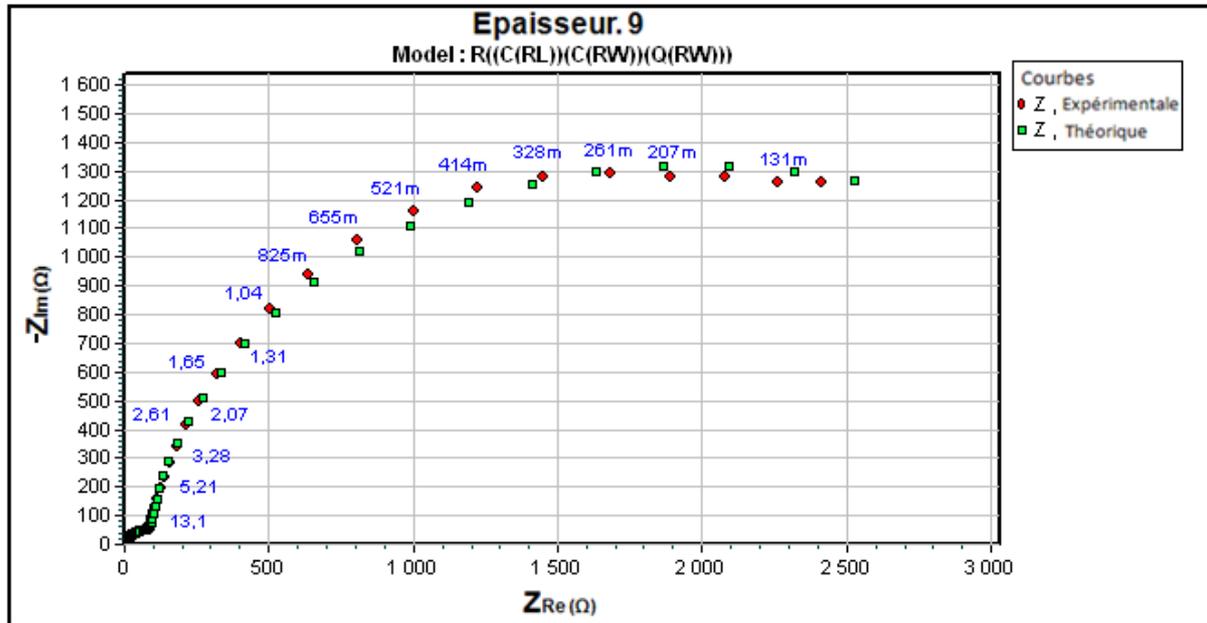


Figure. IV.11 : Diagramme de NYQUIST. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 9 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.

3.1.3.2. diagramme de BODE :

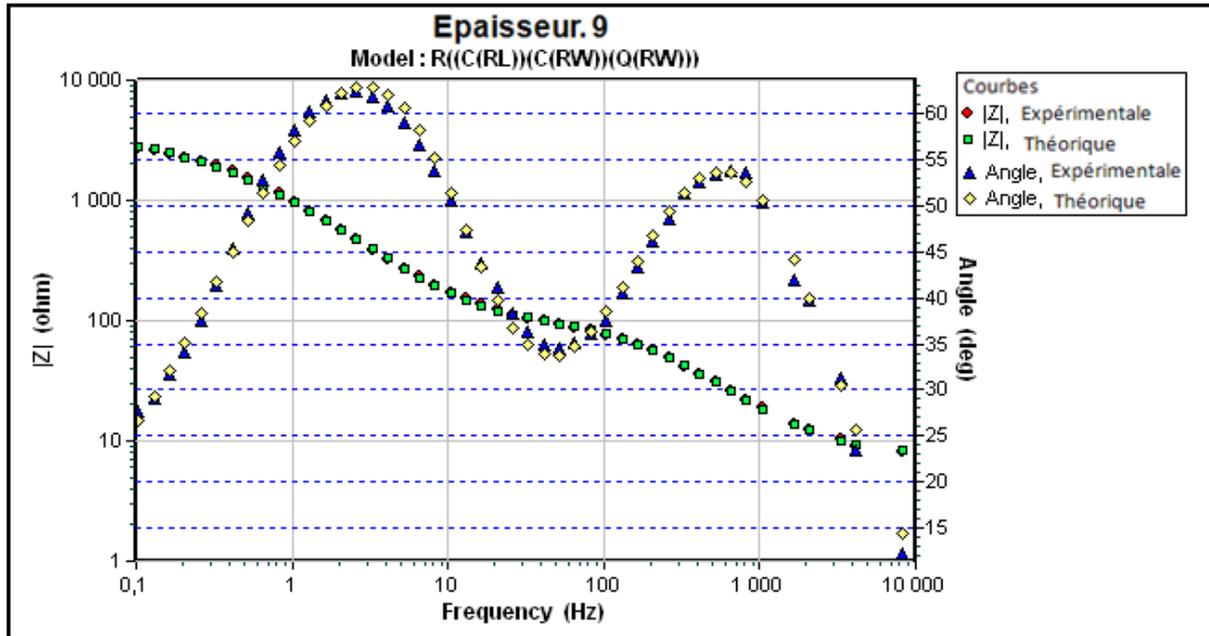


Figure. IV.12 : Diagramme de BODE. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 9 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.

Les courbes simulées convergent les courbes expérimentales mais ne se superposent pas, d'où l'augmentation du temps d'immersion conduit au changement de la cinétique de la corrosion et le circuit électrique équivalent commence à diverger de la réalité de la cinétique de la corrosion de cet alliage.

3.2. Evolution des caractères électrochimiques en fonction du temps d'immersion de l'alliage AA5083-H321 la surface perpendiculaire à la direction du laminage dans une solution à 3% NaCl.

Temps d'immersion	24	144	216
Elément du circuit	Heures de corrosion (1 jour)	Heures de corrosion (6 jours)	Heurs de corrosion (9 jours)
R₁	10,61	9,535	7,582
C₁	3,84*10⁻⁵	6,859*10⁻⁵	7,987*10⁻⁵
R₂	532,2	153,2	138
L	9,2*10⁺⁵	26,45	2,119*10⁺¹⁹
C₂	4,405*10⁻⁶	1,249*10⁻⁵	8,345*10⁻⁶
R₃	4,681*10⁺¹²	1,22*10⁺⁶	0,553
W₁	2,391*10⁺⁷	0,01854	1,745*10⁻¹⁹
Q-Y₀	0.001885	0,02893	0,02477
Q-n	0,1583	1	1
R₄	1631	1998	4458
W₂	0.0001863	0.0001947	0,000168
Erreurs	< 1,728 %	< 2,421 %	< 3,102 %

Tableau. IV.5 : Evolution des caractères électrochimiques en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA-5083-H321 dans une solution de 3% NaCl.

3.2.1. Evolution de la résistance de l'électrolyte (R_1) en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage:

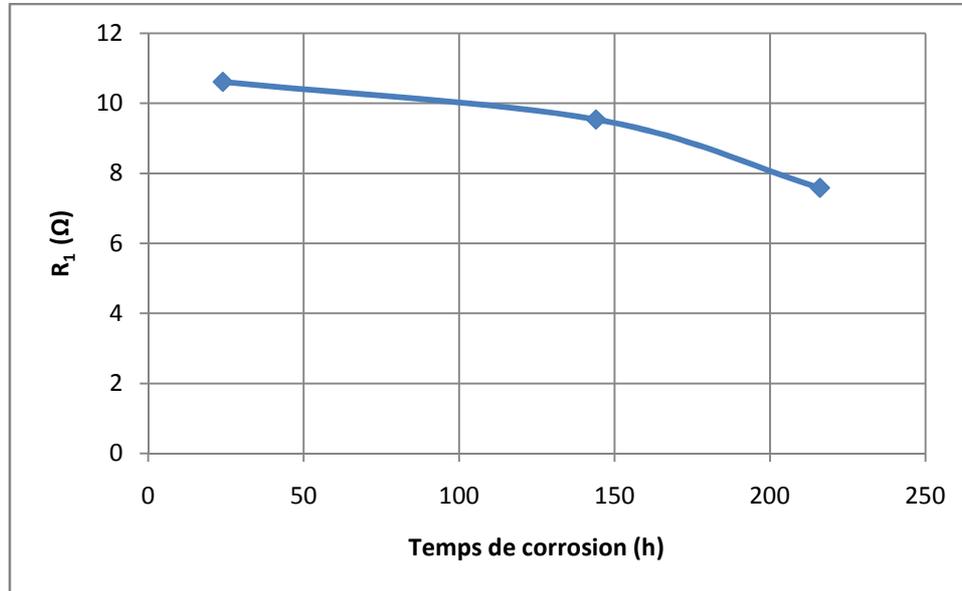


Figure. IV.13 : Evolution de la résistance de l'électrolyte R_1 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.

La courbe de la Figure. IV.13 montre que la résistance de la solution ne varie pas beaucoup au cours du temps.

3.2.2. Evolution de la capacité de double couche C_1 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage:

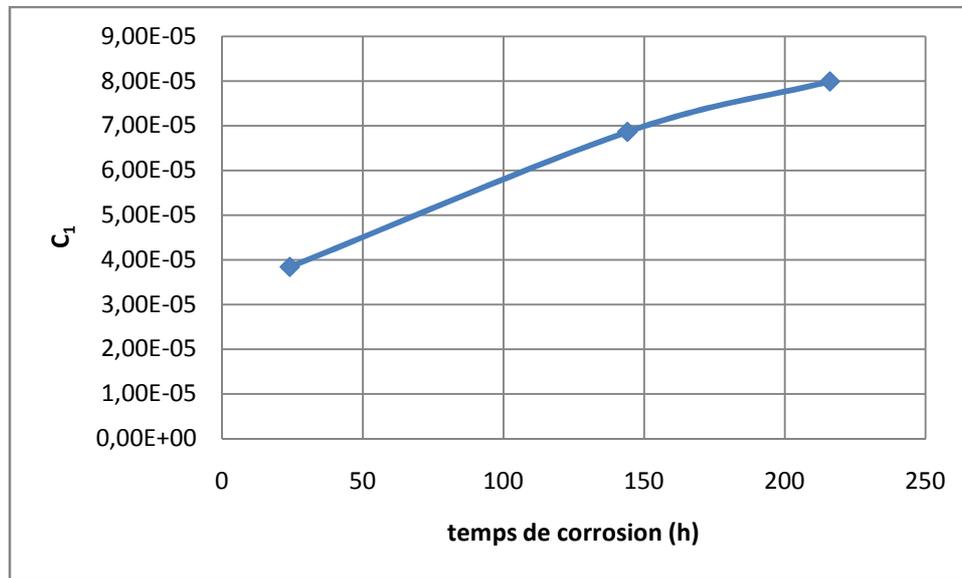


Figure. IV.14 : Evolution de la capacité de double couche C_1 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.

La courbe de la Figure IV.14 montre que la capacité de la double couche change énormément au cours du temps de corrosion.

3.2.3. Evolution de la résistance de transfert de charge R_2 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage:

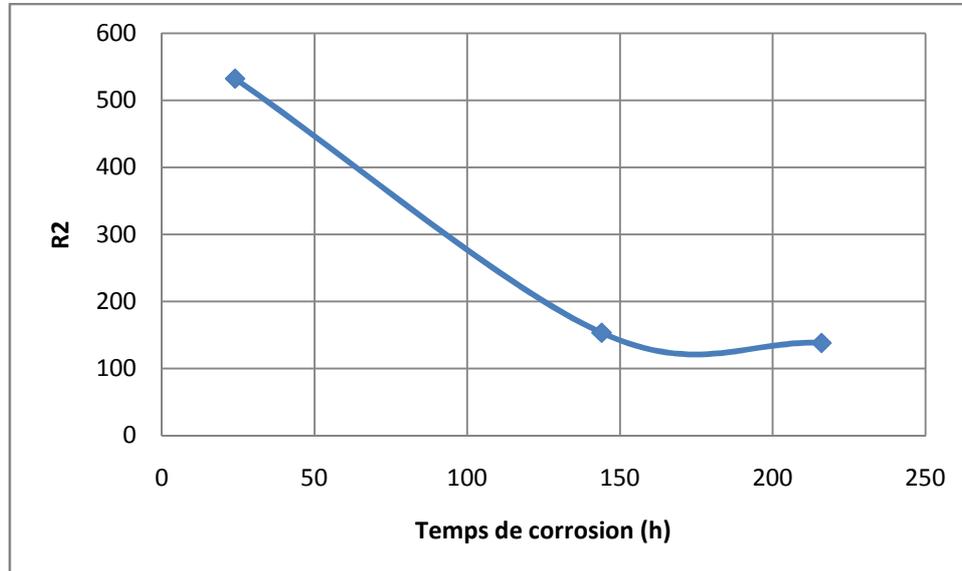


Figure. IV.15 : Evolution de la résistance de transfert de charge R_2 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.

La résistance de l'oxyde formé à la surface de l'échantillon diminue considérablement au cours du temps (Figure IV.15).

3.3. Remarque :

Les résultats de simulation avec le modèle inspiré du modèle proposé par J.R.Scully [41], pour la corrosion de l'alliage **AA5083-H321** sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage dans une solution de 3% de NaCl aéré montrent que les caractéristiques électrochimiques varient d'une façon aléatoire, en fonction du temps de corrosion. Les courbes simulées divergent des courbes expérimentales à basses fréquences.

Le modèle complet de cette corrosion est pénible à trouver, car l'anisotropie des propriétés chimiques et l'hétérogénéité dans le matériau sont des paramètres difficiles à contrôler.

IV.4. Conclusion :

- ✓ Le modèle de dissolution de l'aluminium c'est avéré incomplet pour la modélisation de l'impédance électrochimique de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage, même pour les fréquences variant de 20kHz à 100mHz.

- ✓ l'utilisation des circuits équivalents déduits à partir des courbes expérimentales pour modéliser l'impédance électrochimique de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage donne de bons résultats, mais ces circuits restent incomplet pour la modélisation de l'impédance électrochimique à basses fréquences.

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a montré que la cinétique de corrosion de l'alliage d'aluminium AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire au laminage dans une solution de 3% NaCl évolue pas au cours du temps d'immersion.

Les courbes d'impédance électrochimique de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la surface du laminage comporte plusieurs boucles capacitives pour une fréquence allant jusqu'à 134 mHz. De ce fait la cinétique de corrosion de cette surface est compliquée.

L'approche du circuit électrique équivalent par le modèle de la cinétique de dissolution de l'aluminium a montré que les éléments d'alliages ont un effet considérable sur la cinétique de la corrosion de l'alliage AA-5083-H321.

Le modèle de la cinétique de dissolution de l'aluminium reste incomplet pour décrire le comportement à la corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.

Le circuit équivalent obtenu par le logiciel ZSIMWIN 3.21 est très compliqué mais il permet d'approcher la cinétique de corrosion de la surface perpendiculaire à la direction du laminage de cet alliage.

Aux faibles fréquences (inférieur 130 mHz) même le modèle obtenu par le logiciel est incomplet et ne permet pas de décrire la cinétique de corrosion de cette surface de cet alliage.

The analysis per spectroscopy of electrochemical impedance showed that the kinetics of corrosion of aluminum alloy AA-5083-H321 on perpendicular surface with lamination in a solution of 3% NaCl doesn't evolve along the period of immersion.

The curves of electrochemical impedance with alloy AA-5083-H321 on the perpendicular surface of the surface of lamination include several capacitive shackles for a frequency reaching 134 mHz. As a matter of fact, the kinetics of corrosion of the surface is complex.

The simulation of electrical circuit equal to the modeling of kinetics of aluminum dissolution showed that the elements of alloy had a considerable effect on the kinetics of correction of alloy AA-5083-H321.

The model of kinetics of aluminum dissolution remains incomplete to describe the behavior of corrosion of alloy AA-5083-H321 on perpendicular surface in the direction of lamination.

The equal circuit obtained by the software ZSIMWIN 3.21 is very complex but it permits the kinetics of corrosion of the perpendicular surface in the direction of the lamination of the aluminum-magnesium alloy.

Weak frequencies (inferior 130 mHz) even the gotten model by the software is incomplete and doesn't permit to describe the kinetics of correction of the surface of the alloy.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Volkan Cicek and Bayan Al-Numan, Corrosion chemistry, WILEY, USA, 2011.
- [2]. Francis Rouessac and Annick Rouessac, Analyse chimique, Edition 6, DUNOD, Paris, France, 2004.
- [3]. Philip A. Schweitzer, P.E, Corrosion Control Through Organic Coatings, CRC PRESS, 2006.
- [4]. Christian Vargel, Corrosion of Aluminum, ELSEVIER, Paris, 2004.
- [5]. Reza Shoja Razavi, Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection, Iran.
- [6]. Edward Ghali, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloy, WILEY, USA, 2010.
- [7]. Robert Baboian, Corrosion Tests and Standards, Edition 2, ASTM International, USA, 2005.
- [8]. D.J. De Renzo, Corrosion Resistant Materials, Edition 4, HANDBOOK, USA, 1885.
- [9]. Hong Shih, Corrosion Resistance, In Tech, Croatia, 2012.
- [10]. Mark E. Orazem and Bernard Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, WILEY, USA, 2008.
- [11]. C.A Brebbia and R.A. Adey, Electrochemical Process Simulation III, WITpress, Great Britain, 2009.
- [12]. Robert G. Kelly and John R. Scully; David W. Shoesmith; Rudolph G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, USA, 2003.
- [13]. Christopher M. A. Brett and Ana Maria Olivera Brett, Electrochemistry, Oxford University Press Inc, USA, 1994.
- [14]. Waldfried Plieth, Electrochemistry for Materials Science, ELSEVIER, Hungary, 2008.
- [15]. Philip A. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion, CRC Press, USA, 2010.
- [16]. Claude Gabrielli, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, technical report number 004/83, SOLARTRON, C.N.R.S, physique des liquides et électrochimie, Université P et M Curie, Paris, France, 03/03/1998.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17]. Ralph E. White and Constantinos G. Vayenas, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, USA, 2012.
- [18]. National Materials Advisory Board, *Corrosion Science and Engineering*, The National Academies press, USA, 2011.
- [19]. P. A. Christensen and A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, Great Britain, 1994.
- [20]. R. WINSTON REVIE, *Uhlig's Corrosion Handbook*, edition 3, WILEY & ECS, USA, 2011.
- [21]. Guy Mury, *Aide-Mémoire Métallurgie*, Edition 2, L'USINENOUVELLE, DUNOD, Paris, France, 2010.
- [22]. Michel Dupeux, *Aide-Mémoire Science des Matériaux*, DUNOD, Paris, France, 2005.
- [23]. Michel Colombié et coll, *Matériaux Métalliques*, Edition 2, L'USINENOUVELLE, DUNOD, Paris, France, 2008.
- [24]. Max REBOUL, *Corrosion des Alliages d'Aluminium*, cor325, Techniques de l'ingénieur, paris, France, 2012.
- [25]. Claude GABRIELLI, *Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances*, p2210, Techniques de l'ingénieur, paris, France, 2012.
- [26]. Roger DEVELAY, *propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés*, M440, Techniques de l'ingénieur, paris, France.
- [27]. ZAZI Nacer, *Influence des effets de vieillissement et la minage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages d'aluminium*, thèse de doctorat, UMMTO, Algérie, 2011.
- [28]. Elena Luminita DIN-STRIBU, *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, thèse de doctorat, Université de PITESTI, Roumanie, 2005.
- [29]. Johanna MULLER, *Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate*, thèse de doctorat, Université Paris Est – Créteil, France, 2010.
- [30]. Louise Priester, *Les Joins De Grains*, EDP Science, France, 2006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [31]. Christian Vargel, Le Comportement de l'aluminium et de ses alliages, DUNOD, France, 1979.
- [32]. Commissariat des énergies Atomique (CEA), Laboratoire de recherche sur les lois fondamentales de l'univers services des accélérateurs cryogéniques et de magnétismes, (laboratoire des essais mécaniques)
http://infu.cea.fr/sacm/phocea/vie_des_labos/Ast/9.
- [33]. Kiryl A. Yasakou, Mikhail L. Zheludkevich, Sviatlana V Lamaka, Mario G.S.Ferreira Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083 *Electrochimica acta* 527651-7659, 2007.
- [34]. Bethcourt M, Botana F.J, Cano M.J, Marcos M, Sánchez-amaya J.M, González-Rovira L Using EIS to analyse samples of Al-Mg alloy AA5083 treated by thermal activation in cerium salt baths, *Corros Sci* 50:1376-1384, 2008.
- [35]. Gérard ROBLIN, microscopie optique, R6712, Techniques de l'ingénieur, paris, France.
- [36]. Sahal M., Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique, thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2006.
- [37]. <http://www.consultsr.com/resources/eis/diffusion.htm>
- [38]. Sébastien BEAUVAIS, Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Paris, France, 08/07/2003.
- [39]. L.Legrand, E.Chassing, A. Chausse, R. Messina, étude par spectroscopie d'impédance complexe de la dissolution anodique de l'aluminium en milieu diméthylsulfone, *Forum des impédances*, C.N.R.S, France, 1993.
- [40]. Cynthia G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, ELSEVER, Netherland, 2007.
- [41]. Scully, J.R., "Characterization of the Corrosion of Aluminium Thin Films Using Electrochemical Impedance Methods", in *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman and M.W. Kendig Eds., ASTM (1993), pp. 276-296.
- [42]. K. Jüttner, *Electrochimica, Acta*, 35, 1501, 1990.
- [43]. J.C.S Fernandes, Application of EIS to corrosion studies in aluminium, Instituto Superior Técnico – Lisboa, Portugal.

Chapitre. I :

Figure. I.1 : effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium [28].	9
Figure. I.2 : diagramme expérimental E-pH, Al/eau de mer. [24]	12
Figure. I.3 : moyens de prévention de la corrosion [28].	18
Figure. I.4 : diagramme d'équilibre Aluminium-Magnésium	21
Figure. I.5 : évolution du comportement à la traction de résistance de l'alliage 5083 en fonction de la température de sollicitation [32], [27].	22

Chapitre. II :

Figure. II.1. Schéma du montage utilisé pour mesurer l'impédance dans une solution à 3%NaCl.	33
-----------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre. III :

Figure. III.1 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	38
Figure. III.2 : Schéma de fonctionnement de l'IES représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [10].	38
Figure. III.3 : Circuit en série	41
Figure. III.4 : Représentation vectorielle du circuit en série	41
Figure. III.5 : Représentation de l'impédance Z du circuit en série dans le plan de NYQUIST	41
Figure. III.6 : Circuit parallèle	42
Figure. III.7 : représentation vectorielle du circuit parallèle	42
Figure. III.8 : Représentation de l'impédance Z du circuit parallèle dans le plan de NYQUIST	42
Figure. III.9 : Circuit équivalent d'une cellule électrochimique	43
Figure. III.10 : Tracé de l'impédance dans le plan de complexe d'une cellule électrochimique (Plan de NYQUIST)	44
Figure. III.11 : Tracé de l'impédance dans le plan de BODE d'une cellule électrochimique	44

Figure. III.12 : Représentation de la double couche par Kauffman [37] (les points dans l'électrode représentent des charges négatives)	47
Figure. III.13 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	55
Figure. III.14 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.	56
Figure. III.15 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	57
Figure. III.16 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.	58
Figure. III.17 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.	58
Figure. III.18 : Représentation, dans le plan de NYQUIST, de l'impédance électrochimique, des métaux revêtus et schéma électrique équivalent.	59
Figure. III.19 : circuit équivalent de l'aluminium pur proposé par K. Jüttner [42].	60
Figure. III.20 : circuit équivalent réel pour l'aluminium pur.	61
Figure. III.21 : Aluminium corrodé par piqûres [43]	62
Figure. III.22 : Circuit équivalent pour une corrosion par piqûre de l'aluminium. (θ : fraction de surface corrodé par piqûres)	62
Figure. III.23 : Circuit équivalent de la corrosion par piqûre pour l'aluminium simplifié.....	63
Figure. III.24 : circuit équivalent théorique de la corrosion de l'aluminium.....	64
Figure. III.25 : Circuit équivalent pour la caractérisation de la corrosion des alliages d'aluminium-Magnésium dans le cas le plus complexe.	66
Figure. III.26 : Circuits équivalents proposés par K.Djafarzadeh et al. Pour l'alliage AA5083-H321. (a) pour le cas d'impédance avec uniquement deux boucles capacitives. (b), (c) pour le cas d'impédance avec une boucle capacitive et une autre inductive.	67
Figure. III.27 : a) et b) Circuit équivalent proposé par E.J. Bessone pour l'alliage d'aluminium 5051, b) Circuit appliqué par J.Orlikowski et al pour l'alliage 5083[27]	68
Figure. III.28 : Circuit équivalent pour modéliser les courbes d'impédances de l'alliage Al-2,5%Mg proposé par Ladislav Vrsalović..	68

Chapitre. IV :

- Figure. IV.1 :** circuit électrique équivalent au modèle cinétique de la dissolution de l'aluminium proposé par L.Legrand [39]. 77
- Figure. IV.2 :** modélisation de la courbe d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après une journée d'immersion dans une solution à 3% NaCl. 81
- Figure. IV.3 :** modélisation de la courbe d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après six jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl. 82
- Figure. IV.4 :** modélisation de la courbe d'impédance de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après neuf jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl. 83
- Figure. IV.5 :** Circuit électrique [$R((C(RW))(C(RW))(C(RW)))$] équivalent à la corrosion de l'alliage aluminium-cuivre et aluminium-silicium, proposé par J.R.Scully. 85
- Figure. IV.6 :** Circuit électrique [$R((C(RL))(C(RW))(Q(RW)))$] équivalent à la corrosion de l'alliage aluminium-magnésium (AA5083-H321), inspiré de celui proposé par J.R.Scully. .. 86
- Figure. IV.7 :** Diagramme de NYQUIST. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 1 jour de corrosion dans une solution à 3% NaCl. 87
- Figure. IV.8 :** Diagramme de BODE. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 1 jour de corrosion dans une solution à 3% NaCl.
- Figure. IV.9 :** Diagramme de NYQUIST. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 6 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl. 89
- Figure. IV.10 :** Diagramme de BODE. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit

équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 6 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.	90
Figure. IV.11 : Diagramme de NYQUIST. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 9 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.	91
Figure. IV.12 : Diagramme de BODE. Modélisation de la courbe d'impédance de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage avec le circuit équivalent inspiré du circuit proposé par J.R.Scully après 9 jours de corrosion dans une solution à 3% NaCl.	92
Figure. IV.13 : Evolution de la résistance de l'électrolyte R_1 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.	94
Figure. IV.14 : Evolution de la capacité de double couche C_1 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.	95
Figure. IV.15 : Evolution de la résistance de transfert de charge R_2 en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage.	96

Chapitre. I :

Tableau. I.1 : familles des alliages d'aluminium .Classement des alliages d'Aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées [28].8

Chapitre. II :

NEANT

Chapitre. III :

Tableau. III.1 : Composants simples utilisés pour modéliser les systèmes électrochimiques. 45

Tableau. III.2 : Relation entre le courant de corrosion et résistances de transfert et de polarisation, dans différentes conditions [16]. 53

Chapitre. IV :

Tableau. IV.1 : Composition chimique de l'alliage AA-5083 – H 321. 73

Tableau. IV.2 : caractéristiques de modélisation de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après une journée d'immersion dans une solution à 3% NaCl. 81

Tableau. IV.3 : caractéristiques de modélisation de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après six jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl. 82

Tableau. IV.4 : caractéristiques de modélisation de l'échantillon AA5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage après neuf jours d'immersion dans une solution à 3% NaCl. 83

Tableau. IV.5 : Evolution des caractères électrochimiques en fonction du temps de corrosion de l'alliage AA-5083-H321 sur la surface perpendiculaire à la direction du laminage dans une solution de 3% NaCl. 93