

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU FACULTE  
DES SCIENCES

-----  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le  
Diplôme de

## MASTER

Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie-Physique

Par

M<sup>elle</sup> MAMERI Sonia

Thème

**EVALUATION DE LA PROTECTION CATHODIQUE DE L'ACIER  
DANS UNE SOLUTION A 3% EN POIDS DE NaCl PAR DES  
ANODES A BASE D'ALUMINIUM**

Soutenu publiquement le **15 / 09 / 2016** devant le jury d'examen composé de :

Mme BENBRAHIM Nassima	Professeur-UMMTO	Président
Mme BOUGHRARA ép. MOHELLEBI Dalila	MCA – UMMTO	Rapporteur
Mr KADRI Abdelaziz	Professeur - UMMTO	Examineur
Mme BENFEDDA ép. MELIL Baya	MCA – UMMTO	Examineur

*Session de : Septembre 2016*

# Remerciements

---

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je remercie le bon Dieu de m'avoir guidée vers le chemin de la lumière et du savoir et qui m'a donné la volonté et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier Madame la directrice du laboratoire **BENBRAHIM Nassima**, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et pour sa simplicité et sa grande gentillesse.*

*Je tiens à exprimer tout particulièrement ma profonde reconnaissance à **Mr le professeur KADRI Abdelaziz**, de m'avoir donné l'opportunité de faire ce travail, pour ces conseils, sa précieuse aide, sa grande disponibilité et son accueil, de même pour m'avoir donné l'opportunité de contribuer aujourd'hui au jury de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance s'adressent à **Mme MOHELLEBI née BOUGHARARA Dalila** pour avoir proposé ce sujet intéressant dans ce domaine palpitant qui est la corrosion. Je la remercie aussi bien pour sa patience, sa disponibilité et sa gentillesse, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.*

*Mes remerciements vont également à **Mme MELIL Baya MCA** de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.*

*Ce travail n'aurait pas pu se faire sans la présence et l'aide spontanée de **Melle OULMAS Cilya**. Je te remercie pour ta grande disponibilité, ta gentillesse, tes encouragements, tes conseils et aide pour la rédaction de mon manuscrit. Tu étais toujours là à côté de moi pour le bon déroulement de mes manip, et la réponse à mes questions, je te remercie !!*

## Remerciements

---

Ma gratitude s'adressent à **Mr BOUDINAR Salem** et **Melle REKEB Leyla** pour leur aide que ce soit dans mes manips ou dans les trucs d'informatique, pour leur réponse à mes questions et leur conseils efficaces.

Je ne peux oublier de remercier **Mr MERZOUK Tahar** ingénieur du laboratoire **LPCM** et **Mr SAÏFI Amirouche** ingénieur du (**MEB**) pour leur aide et leur gentillesse.

Je voudrais remercier tous mes enseignants, mes camarades, et mes amis.

Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre ont contribué à la réussite de ce travail et qui leurs noms n'ont pas pu figurer sur ces pages.

Il m'est enfin agréable de clore cette page par présenter mes très chaleureux remerciements à **mes très chers parents**. Je tiens à leur exprimer mon amour, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour leurs soutiens et encouragements permanents tout au long de mes études, j'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi. Je vous rends hommage par ce modeste travail, que dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie. **À ma sœur Cherifa**, à mes très chères frères (**Fawzi, Ferhat et Mheni**) qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études, à mes neveux (**Juba, Mayas, Ilias et Ilian**), à **Ourida et Ahcene** ainsi à toute la famille. À la mémoire de ma grand-mère **Messaouda**.

J'aimerais également remercier mon cher fiancé **Hakim** et sa famille pour leurs soutiens et encouragements.

**Scnia**



**« Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs rêves. ».....Eleanor Roosevelt**

Résumé

Liste des abréviations et notations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale

## *Chapitre I : Synthèse Bibliographique*

<b>I.1. Généralités sur la corrosion.....</b>	<b>1</b>
I.1.1. Définition .....	1
I.1.2. Cellule de corrosion.....	1
I.1.3. Comportement à la corrosion de l'acier .....	2
a) Processus anodique et cathodique.....	2
b) Aspect thermodynamique de la corrosion.....	4
• Potentiel d'équilibre.....	4
• Diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix.....	4
• Potentiel de corrosion.....	6
<b>I.2. Méthodes de protection contre la corrosion .....</b>	<b>7</b>
I.2.1. Principe de la protection cathodique.....	7
I.2.2. Protection par courant imposé.....	8
I.2.3. Protection par anode sacrificielle.....	9
I.2.4. Domaines d'application de la protection cathodique .....	10
I.2.5. Critères de protection.....	11
a) Potentiel de protection .....	11
b) Potentiel de couplage galvanique.....	12
c) Recommandations de National Association of Corrosion Engineers .....	13
<b>I.3. Matériaux et choix d'anodes sacrificielles .....</b>	<b>13</b>

I.3.1. L'aluminium (Al) .....	14
I.3.2. Les alliages d'aluminium.....	16
I.3.3. Critères de choix d'une anode.....	20

-----

## *Chapitre II : Dispositifs, techniques et protocoles expérimentaux*

<b>II.1. Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>21</b>
II.1.1. Préparation des échantillons.....	21
II.1.2. Cellule de mesure.....	22
a) Electrodes .....	22
b) Electrolyte.....	23
II.1.3. Appareillage de mesure.....	23
<b>II.2 Techniques de mesure expérimentale.....</b>	<b>23</b>
II.2.1. Méthode gravimétrique .....	23
II.2.2. Techniques électrochimiques .....	24
II.2.2.1. Les techniques stationnaires .....	24
a) Chronopotentiométrie.....	24
b) Chronoampérométrie.....	25
• Mesure directe du courant galvanique ( $i_g$ ).....	25
c) Voltampérométrie.....	26
• Mesure du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	27
• Mesure du courant galvanique par la méthode du potentiel mixte.....	28
d) Tracés des courbes d'Evans .....	29

II.2.2.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
a) Principe .....	31
b) Représentation des diagrammes d'impédance .....	32
• Diagramme de Bode .....	32
• Diagrammes de Nyquist .....	32
c) Détermination de $R_e$ , $R_p$ et $R_t$ .....	33
d) Circuit équivalent.....	34
• Circuit simple de Randles : $R(R//C)$ .....	34
• Circuit de Randles dans le cas de surface hétérogène : $R(R//CPE)$ .....	35
• Détermination de $C_{dc}$ à partir du CPE.....	35
• Dans le cas de l'adsorption.....	36
• Dans le cas d'un transfert de charge associé à la diffusion.....	36
• Détermination des paramètres d'impédance.....	37
e) Calculs graphiques.....	37
II.2.3. Evaluation de la protection cathodique.....	38
a) Capacité de courant théorique ( $CC_{th}$ ).....	38
b) Capacité en courant expérimentale ( $CC_A$ ).....	39
c) Efficacité .....	39
II.2.4. Techniques physique de caractérisation microstructurale .....	41
a) Microscopie optique .....	41
b) Microscopie électronique à balayage MEB.....	41
<b>II.3. Modes opératoires.....</b>	<b>42</b>
II.3.1. Mesure du potentiel libre.....	42
II.3.2. Mesure de polarisation.....	42
II.3.3. Mesure en couplage galvanique.....	43
a) Mesure du potentiel galvanique ( $E_g$ ).....	43
b) Mesure du courant galvanique ( $i_g$ ).....	43

c) Tracés des courbes d'Evans .....	43
II.3.4. Mesure d'impédance électrochimique.....	44
II.3.5. Mesure de la perte de masse .....	44

-----

## *Chapitre III : Résultats et Discussions*

<b>III.1. Etude Electrochimique.....</b>	<b>45</b>
III.1.1. Couplage galvanique anodes /aciers pendant 24 h.....	45
a) Suivi du potentiel de couplage en fonction du temps.....	45
b) Suivi du courant de couplage en fonction du temps.....	46
c) Diagramme d'Evans .....	48
d) Courbe de polarisation.....	51
III.1.2. Couplage galvanique pendant un mois.....	55
a) Mesure du courant galvanique.....	55
b) Mesure du potentiel galvanique .....	56
III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
a) Diagramme d'impédance de l'acier.....	58
b) Diagramme d'impédance des anodes.....	61
III.1.4. Etude gravimétrique .....	65
a) Acier seul.....	65
b) Couplage anodes d'Al/acier .....	65
c) Mesure du pH.....	68
III.1.5. Evaluation de la protection cathodique.....	68
a) Calcul de l'efficacité de l'anode.....	68
b) Calcul de l'efficacité de protection.....	70
<b>III.2. Etude microstructurale.....</b>	<b>71</b>

III.2.1. Microstructure des échantillons après 24 h de couplage.....	72
III.2.2. Microstructure des échantillons après un mois de couplage.....	75
➤ Analyse de la surface des anodes.....	75
➤ Analyse de la surface de l'acier.....	78

## **Conclusion Générale**

## **Annexes**

## **Références bibliographiques**

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la protection cathodique de l'acier par anodes sacrificielles à base d'aluminium dans un milieu corrosif (NaCl à 3%). Plusieurs techniques et méthodes électrochimiques ont été utilisées pour réaliser ce travail : la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et le diagramme d'Evans ainsi que la méthode gravimétrique, en comparant les résultats avec ceux de l'acier non protégé. La caractérisation de l'état de surface des échantillons a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie optique (MO). Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de Zn, Sn et Mg à l'aluminium déplacent le potentiel vers des valeurs très électronégatives et augmente les densités de courant galvaniques dans l'ordre des ajouts  $Zn < Sn < Mg$ , indiquant une augmentation de l'activité et de l'efficacité des anodes à mieux protéger l'acier. L'anode Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg s'avère être la meilleure composition.

**Mots clés :** protection cathodique, alliages d'aluminium, acier, spectroscopie d'Impédance électrochimique, polarisation, MEB.

## Abstract

The objective of this work is to study the catholic protection of steel with sacrificial anodes in corrosive environment (NaCl 3%). Several electrochemical techniques and methods have been used: chronopotentiometry, chronoamperometry, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Evans diagram and gravimetric method, comparing the results with those of unprotected steel. The characterization of the surface of these samples was determined by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The results show that addition of Zn, Sn and Mg to aluminium shifts the potential to values more electronegative and increases the galvanic current densities in the order of  $Zn < Sn < Mg$  additions, indicating an increase in the activity and effectiveness of the anodes to better protect the steel. The anode Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg appears to be the best composition.

**Keywords:** catholic protection, aluminum alloy, steel, electrochemical impedance spectroscopy, polarization, SEM.

## *Abréviations*

**A60** : Acier de type 60

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

**ASTM**: American Society for Testing and Materials

**BF** : Basses fréquences

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

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

**CE** : Contre électrode

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

**ddp** : Différence de potentiel

**ECS** : Electrode au calomel saturé

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

**ER** : Electrode de référence

**ESH** : Electrode standard à hydrogène

**ET** : Electrode de travail

**fem** : Force électromotrice

**FRA** : Frequency response analysis

**HF** : Hautes fréquences

**kHz** : Kilo-Hertz

**Kg** : Kilogramme

**LPCM** : Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**mHz** : mili-Hertz

**MO** : Microscope optique

**mV** : mili-Volt

**NACE**: National Association of Corrosion Engineers

**PC** : Protection cathodique

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

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**TPM** : Théorie du potentiel mixte

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

## Notations

$a_{ox}$  : l'activité de l'oxydant

$a_{red}$  : l'activité du réducteur

$b_a$  : Pente de Tafel anodique

$b_c$  : Pente de Tafel cathodique

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

$E_A$  : Potentiel de l'anode

$E_C$  : potentiel de la cathode

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion

$E_{eq}$  : Potentiel d'équilibre

$E_{fA}$  : Efficacité de l'anode

$E_{fp}$  : Efficacité de protection

$E_g$  : Potentiel galvanique

$E_{imp}$  : Tension imposée

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

$E_p$  : Potentiel de protection

$E(t)$  : Variation du potentiel en fonction du temps

F : Constante de Faraday (96500 C/mol)

$f$  : Fréquence

$i_a$  : Densité de courant anodique

$i_c$  : Densité de courant cathodique

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

$i_g$  : Densité de courant galvanique

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

$I(t)$  : Variation du courant en fonction du temps

**M** : Métal ou masse molaire

$m_A$  : Masse d'anode nécessaire

$m_f$  : Masse final des échantillons

$m_i$  : Masse initial des échantillons

**Ox** : Espèce oxydée

**Q** : Facteur de proportionnalité du CPE

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

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

**Red** : Espèce réduite

**$R_p$**  : Résistance de polarisation

**$R_s$**  : Résistance de la solution

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

**$S$**  : Surface de l'échantillon

**$T$**  : Température

**$t$**  : Temps

**$X_i$**  : Fraction massique de l'élément  **$i$**

**$Z$**  : Impédance électrochimique

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

**$Z_{Im}(\omega)$**  : Partie imaginaire de l'impédance électrochimique

**$Z_{Re}(\omega)$**  : Partie réelle de l'impédance électrochimique

**$Z(\omega)$**  : Impédance électrochimique en fonction de la pulsation

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

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

**$\eta$**  : Surtension

**$\Delta P$**  : La perte de poids des échantillons après immersion dans la solution

**$\mu$**  : Facteur d'utilisation de l'anode

**$\Delta E$**  : Perturbation sinusoïdale du potentiel

**$|\Delta E|$**  : Amplitude du potentiel

**$\Delta I$**  : Perturbation sinusoïdale du courant

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

**$\omega$**  : Pulsation

**$\theta$**  : Argument ou phase de  **$Z$**

**$\Omega$**  : Ohm

**$\delta$**  : Épaisseur de la couche de diffusion

**$\sigma$**  : Coefficient de Warburg

## Chapitre I

**Figure I.1 :** Schéma de la cellule galvanique.

**Figure I.2 :** Schéma de la corrosion de l'acier dans un électrolyte aéré contenant des Cl<sup>-</sup>.

**Figure I.3 :** Diagramme E-pH du fer/eau pure à 25°C ( $c = 10^{-6}$  M).

**Figure I.4 :** Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25 °C.

**Figure I.5 :** Schéma résumant les méthodes de protection électrochimiques.

**Figure I.6 :** Représentation schématique d'un couplage galvanique.

**Figure I.7:** Principe de la protection cathodique par courant imposé.

**Figure I.8 :** Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.

**Figure I.9 :** Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à  $10^{-6}$  M et à 25°C.

**Figure. I.10 :** Processus de piqûration de l'Aluminium en milieu chloruré.

**Figure I.11 :** Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition.

## Chapitre II

**Figure II.1 :** Image et schéma des échantillons.

**Figure II.2 :** Photographie des cellules de mesure en couplage galvanique : **a)** de 24h, **b)** d'un mois.

**Figure II.3 :** Photographie du montage utilisé pour les mesures électrochimiques. 1 - Cellule électrochimique ; 2 - Potentiostat/Galvanostat ; 3 - Système d'acquisition.

**Figure II.4 :** Schéma du montage de mesure du courant galvanique, **a)** avec un multimètre, **b)** avec un potentiostat en ZRA.

**Figure. II.5.** Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.

**Figure II.6 :** *Superposition des branches anodique de l'anode et cathodique de la cathode, pour déterminer le courant galvanique.*

**Figure II.7 :** *Diagramme d'Evans a) expérimental et b) théorique.*

**Figure II.8 :** *Diagramme d'Evans montrant les modes de contrôle : a) contrôle anodique, b) contrôle cathodique, c) contrôle mixte des deux réactions anodique et cathodique.  $E_{0,a}$  et  $E_{0,c}$  sont les potentiels d'équilibre anodique et cathodique.*

**Figure II.9:** *a) Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale, b) tension alternative imposée et réponse du système.*

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

**Figure II.11 :** *Circuit électrique équivalent de Randles.*

**Figure II.12 :** *Représentation du diagramme d'impédance dans le cas d'un processus de transfert de charge.*

**Figure II.13 :** *Diagramme d'impédance dans le cas d'une adsorption.*

**Figure II.14 :** *Schéma de la représentation de Nyquist de l'impédance en présence de diffusion : boucle capacitive de transfert de charge + boucle capacitive de diffusion (courbe 1 : couche de diffusion d'épaisseur finie) ou droite de Warburg (courbe 2 : diffusion naturelle).  $\delta$  : épaisseur de diffusion ;  $\sigma$  : coefficient de Warburg en  $\Omega s^{-1/2}$*

**Figure II.15 :** *Variation I-t et détermination de la capacité Q.*

**Figure II.16 :** *Le Microscope Optique utilisé pour photographier la surface des échantillons (laboratoire LPCM).*

**Figure II.17 :** *Photographie du microscope électronique à balayage utilisé (laboratoire LPCM).*

**Figure II.18 :** *Mesure du courant et du potentiel galvanique avec un multimètre.*

## Chapitre III

**Figure III.1 :** Evolution du potentiel de corrosion et du potentiel galvanique de Al et de l'acier durant 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

**Figure III.2 :** Evolution du courant galvanique des différents couples anodes/acier durant 24 h d'immersion dans NaCl 3%.

**Figure III.3 :** Diagrammes d'Evans des différents couples (anodes d'Al/acier) après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

**Figure III.4 :** Branches cathodiques du diagramme d'Evans relative à l'acier.

**Figure III.5:** Courbes de polarisation de l'aluminium et de ces alliages obtenues après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

**Figure III.6 :** Détermination de la densité de courant de corrosion à partir du tracé des pentes de Tafel : cas de l'aluminium pur dans NaCl à 3% en poids.

**Figure III.7 :** Courbes de polarisation globale des différents échantillons obtenus après 24 h d'immersion dans NaCl à 3% et détermination de  $i_g$  par la méthode du potentiel mixte.

**Figure III.8 :** Evolution du courant galvanique des couples anode d'Al/acier durant 30 jours dans NaCl à 3% en poids.

**Figure III.9 :** Evolution du potentiel galvanique des différents couples ainsi que celle de l'acier seul dans NaCl à 3% en poids durant 30 jours.

**Figure III.10 :** Diagramme d'impédance de l'acier en représentation (a) Nyquist corrigé de la chute ohmique et Bode en représentation du module (b) et de la phase (c).

**Figure III.11 :** Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des échantillons d'acier.

**Figure III.12 :** Diagramme d'impédance des anodes en représentation (a) Nyquist corrigé de la chute ohmique et en représentation Bode du module (b) et de la phase (c).

**Figure III.13 :** Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des anodes.

**Figure III.14 :** Photographie de : **a)** la surface de l'acier seul, **b)** la solution de NaCl à 3% après un mois de corrosion libre et **c)** la surface de l'acier après décapage.

**Figure III.15 :** Photographie des échantillons après couplage. **(a)** avant et **(b)** après décapage par la solution de Clarke.

**Figure III.16 :** Photographie des deux solutions de protection par couplage et celle de la corrosion libre de l'acier.

**Figure III.17 :** Photographies MEB des échantillons après polissage : **a)** Al, **b)** Al-5%Zn, **c)** Al-5%Zn-0.22%Sn, **d)** Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, **e)** Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg.

**Figure III.18 :** Images optiques après 24 h de couplage de l'acier avec les anodes **(a)** Al, **(b)** Al-5%Zn, **(c)** Al-5%Zn-0.22%Sn, **(d)** Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, **(e)** Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg dans une solution à 3% en poids de NaCl.

**Figure III.19 :** Images optiques de l'acier après 24 h de couplage avec **a)** Al, **b)** Al-5%Zn, **c)** Al-5%Zn-0.22%Sn, **d)** Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, **e)** Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg.

**Figure III.20 :** Images optiques de l'aluminium et de ses alliages après couplage d'un mois, avant décapage: **(a)**Al, **(b)** Al-5% Zn, **(c)** Al-5% Zn-0.22% Sn, **(d)** Al-5% Zn-0.22% Sn-1.6%Mg, **(e)** Al-5% Zn-0.22% Sn-2.5%Mg et **(a', b', c', d' et e')** après décapage.

**Figure III.21 :** Microstructures MEB de l'aluminium et de ses alliages après décapage: **(a)** Al, **(b)** Al-5% Zn, **(c)** Al-5% Zn-0.22% Sn, **(d)** Al-5% Zn-0.22% Sn-1.6%Mg, **(e)** Al-5% Zn-0.22% Sn-2.5%Mg.

**Figure III.22 :** Images optiques des échantillons d'acier sans décapage, après un mois de couplage avec : **(a)** Al, **(b)** Al-5%Zn, **(c)** Al-5% Zn-0.22%Sn, **(d)** Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, **(e)** Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg.

**Figure III.23 :** Images MEB des échantillons d'acier seul **(a)** après polissage et **(b)** après immersion de 30 jours dans NaCl à 3%.

**Figure III.24 :** Images MEB des échantillons d'acier après 30 jours de couplage avec: **(a)** Al, **(b)** Al-5%Zn, **(c)** Al-5%Zn-0.22%Sn, **(d)** Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, **(e)** Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg, dans une solution à 3% en poids de NaCl.

## Chapitre I

**Tableau I.1 :** *Propriétés des matériaux pour PC.*

**Tableau I.2 :** *Les caractéristiques électrochimiques des principales anodes dans l'eau de mer.*

**Tableau I.3 :** *Densité de courant nécessaire pour la protection de l'acier dans des eaux de nature différente.*

**Tableau I.4 :** *Paramètres de fonctionnement de différentes anodes d'aluminium dans l'eau de mer.*

## Chapitre II

**Tableau II.1 :** *Composition chimique des alliages en % en poids.*

**Tableau II.2 :** *Composition de la solution de Clarke.*

## Chapitre III

**Tableau III.1 :** *Valeurs du potentiel de corrosion et du potentiel galvanique de Al et de l'acier après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.*

**Tableau III.2 :** *Valeurs du courant galvanique des différents couples étudiés obtenu après 24 h de couplage dans NaCl à 3% en poids.*

**Tableau III.3 :** *Valeurs des paramètres obtenus à partir des diagrammes d'Evans pour les différents couples après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.*

**Figure III.4 :** *Paramètres cinétiques de l'acier et des anodes d'aluminium obtenus à partir de la Fig. III.6.*

**Tableau III.5 :** *Valeurs du potentiel et du courant galvanique obtenues par la méthode du potentiel mixte.*

**Tableau III.6 :** Courants et potentiels galvanique enregistrés par ZRA pour les différents couples galvaniques durant 30 jours d'immersion dans NaCl à 3%.

**Tableau III.7 :** Valeurs des paramètres électriques obtenus à partir d'un circuit équivalent  $R_s-R_{ic}/CPE$

**Tableau III.8:** Valeurs des paramètres électriques de la boucle HF obtenus par simulation avec le circuit ( $R_s-R_{ic}/CPE$ )

**Tableau III. 9 :** Masse (en g) des échantillons d'acier utilisés pour le couplage avant ( $m_i$ ) et après 30 jours d'immersion ( $m_f$ ) dans NaCl à 3% avec  $\Delta m = m_i - m_f$

**Tableau III.10 :** Masse des anodes avant ( $m_i$ ) et après 30 jours d'immersion ( $m_f$ ) dans NaCl à 3%.

**Tableau III.11 :** Les valeurs de pH des solutions avant et après le couplage un mois.

**Tableau III.12 :** Valeurs des paramètres de l'efficacité des anodes calculés.

**Tableau III.13 :** Calcul de l'efficacité de protection de l'acier après un mois de protection galvanique dans NaCl à 3%, par les différentes anodes.

# *Introduction générale*

---

Aujourd'hui l'acier au carbone a pris une place prépondérante dans notre vie. Grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, son faible poids et son faible coût d'achat et de fabrication, ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : industrie automobile, bâtiments, appareils électriques, installations pétrolières et matériels en contact avec l'eau de mer ...etc.

Cependant, l'acier est sujet aux problèmes de corrosion qui limite son utilisation dans l'industrie. Chaque seconde, ce sont quelque cinq tonnes d'acier qui sont transformées en oxydes de fer. Les conséquences sont importantes dans divers domaines, en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution, sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Pour empêcher le développement de la corrosion des aciers, on fait appel à deux types de systèmes : soit les systèmes passifs où la protection est assurée en créant une barrière plus ou moins étanche entre l'acier et le milieu ambiant, soit les systèmes actifs où la protection est assurée en rendant l'acier cathode pour arrêter la réaction d'oxydation par abaissement de son potentiel électrochimique au niveau dit d'immunité. C'est le cas de la protection cathodique qui fonctionne soit par circulation d'un courant entre l'acier à protéger et une anode, soit par effet sacrificiel d'un métal à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium, plus électronégatif (moins noble), lorsqu'il est couplé avec l'acier. Ce mode de protection ne peut être utilisé qu'en milieu immergé ou enterré.

L'aluminium, le zinc et le magnésium ou leurs alliages sont habituellement utilisés dans la protection cathodique par anodes sacrificielles. Les anodes d'aluminium sont fréquemment utilisées pour la protection des structures en contact avec l'eau de mer, grâce à ces avantages économiques (faible coût) et son abondance dans la nature, font de lui le matériau le plus utilisé.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), dans le contexte d'une recherche appliquée sur l'évaluation de la protection cathodique de l'acier dans NaCl à 3% en poids au moyen d'anodes sacrificielles à base d'aluminium (Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.22%Sn, Al-5%Zn-0.22%Sn-x%Mg).

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le **premier chapitre** est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Il comporte quelques généralités sur la corrosion de l'acier ainsi que sa protection en utilisant des anodes d'aluminium, et cela suivant des critères pour le choix du matériau d'anode. Par la suite, une synthèse des différents travaux effectués sur l'aluminium et ses alliages sera présentée.

Tout au long du **deuxième chapitre**, les différentes techniques utilisées dans cette étude, ainsi que les conditions et les méthodologies expérimentales, ont été exposées.

Le troisième **chapitre** présente les résultats obtenus, accompagnés de leur interprétation. Il est subdivisé en deux parties dont la première porte sur l'étude électrochimique du couplage galvanique durant 24 h et un mois d'immersion dans NaCl à 3% en poids, par les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie) et non stationnaires (la spectroscopie d'impédance électrochimique) et le diagramme d'Evans. Quant à la deuxième partie, elle présente les résultats des méthodes non électrochimiques (la gravimétrie et les observations microscopiques MEB et Optique).

Nous clôturerons ce travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives.

*Chapitre I :*  
*Synthèse Bibliographique*

---

## I.1. Généralités sur la corrosion

### I.1.1. Définition

La corrosion est un phénomène de dégradation et d'oxydation des métaux sous l'action du milieu corrosif. Elle entraîne des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Elle correspond au retour de la matière à son état le plus stable sous l'effet des réactions chimiques ou électrochimiques (réaction d'oxydoréduction). Il s'agit d'un phénomène naturel et normal contre lequel il faut être vigilant.

L'eau de mer est un milieu particulièrement agressif vis-à-vis de la plupart des matériaux métalliques dont l'acier a toute fois l'inconvénient d'être sujet à la corrosion et l'objet d'étude depuis de nombreuses années.

### I.1.2. Cellule de corrosion

Elle est constituée de deux matériaux différents en contact avec un électrolyte conducteur (souvent de l'eau impure ou sol humide) où il en résulte le passage d'un courant électrique à partir du métal anodique (qui se corrode), traversant l'électrolyte vers le métal cathodique (non corrodé).

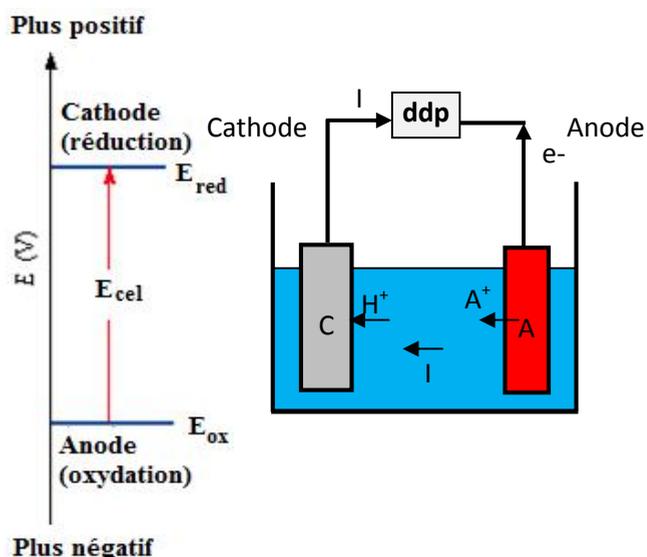


Fig I.1 : Schéma de la cellule galvanique.

Le potentiel qui cause ce passage de courant est souvent dû à certaines différences entre l'anode et la cathode :

- Différence de potentiel (ddp ou fem) entre les deux métaux d'électrode : plus la différence est grande plus la force électromotrice de la corrosion est élevée.
- Résistance électrique de la solution d'électrolyte : solutions diluées ayant une résistance électrique élevée fournissent un faible taux de corrosion.
- Contact électrique entre les deux matériaux pour fermer le circuit électrique.

- La résistance de contact à la frontière entre les deux métaux : grande résistance de contact limite le transfert des électrons à travers la frontière et diminuent le taux de corrosion.
- Rapport de surface anode-cathode : grande anode connectée à une petite cathode résulte de faible vitesse de corrosion.
- La présence et la stabilité d'un film passif.
- Propriétés de la solution d'électrolyte (teneur en sel, teneur en oxygène, pH, température, débit).

**Force électromotrice (*fem*)** : c'est la différence de potentiel (ddp) entre l'anode et la cathode de la cellule galvanique :

$$Fem = E_{eq,C} - E_{eq,A} + RI$$

$E_A$  : potentiel de l'anode ;  $E_C$  : potentiel de la cathode (métal à protéger),  $R$  : résistance de la solution,  $I$  : courant débité.

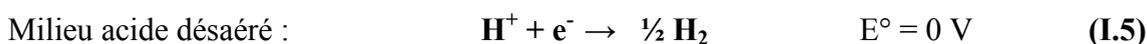
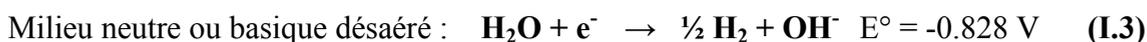
- ⇒ Plus la différence de potentiel entre les deux métaux est importante, plus la force électromotrice de la corrosion galvanique est grande.

### I.1. 3. Comportement à la corrosion de l'acier

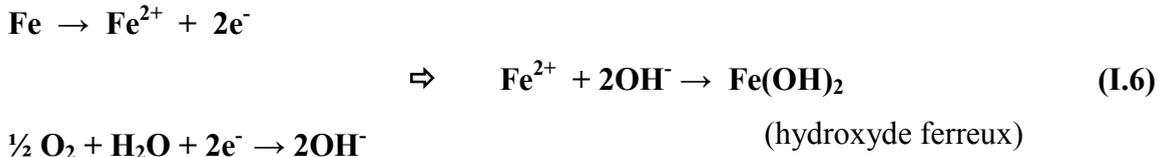
#### a) Processus anodique et cathodique

La corrosion de l'acier désigne communément l'oxydation du fer métallique (degré 0) qui passe en solution (degré +2) selon une réaction d'oxydation couplée aux réactions de réductions suivantes :

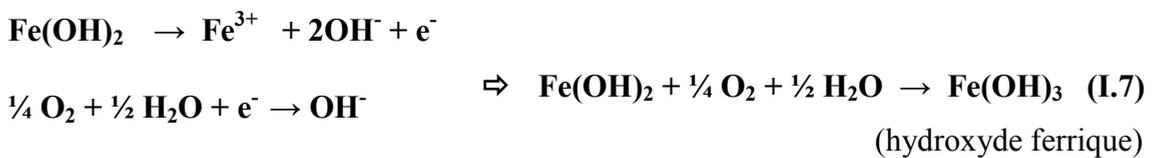
- oxydation anodique :  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad E^\circ = 0.447 \text{ V} \quad (I.1)$
- réduction cathodique :



En milieu neutre ou alcaline, chloruré et aéré, les réactions anodique (Eq. 1) et cathodique (Eq. I.2) (cas de l'eau de mer contenant  $2.3 \cdot 10^{-4}$  M en oxygène dissous à 20°C) donnent lieu à la réaction globale de la formation de la rouille selon le mécanisme suivant :



Dans une étape secondaire, l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  réagit avec l'eau et l'oxygène pour former l'hydroxyde de Fe(III) :



Finalement l'hydroxyde de Fe(III) se transforme spontanément en oxyde de Fe(III) hydraté selon :



Ou  $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  la magnétite

Lorsque le matériau sèche (film d'eau très fin donc forte diffusion de l'oxygène), la magnétite réagit avec l'oxygène de l'air:



Le produit de corrosion du fer est appelé rouille qui est un mélange complexes d'oxydes/hydroxydes, d'une couleur brun-rouge avec une surface et une texture irrégulière. La Fig. I.2. Représente la synthèse des différents processus anodique et cathodique.

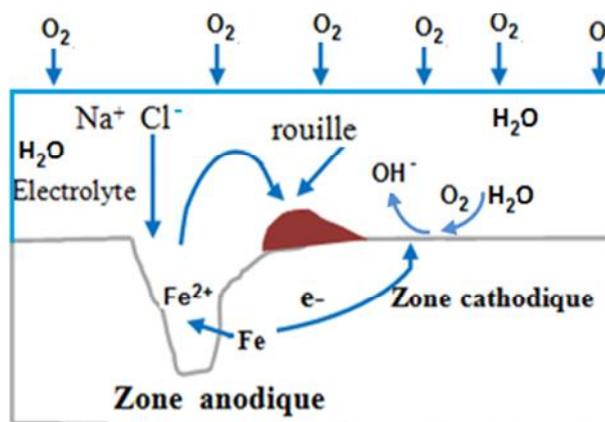


Figure I.2 : Schéma de la corrosion de l'acier dans un électrolyte aéré contenant des  $\text{Cl}^-$ .

**b) Aspect thermodynamique de la corrosion****- Potentiel d'équilibre**

C'est un potentiel à courant nul,  $E_{I=0}$ . C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels et on le note  $E_{eq}$ . Il est caractéristique du métal et peut être calculé à partir de la relation de Nernst :

**- Cas de l'équilibre redox :**  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ 

$$E_{\acute{e}q, Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (I.10)$$

Où,

$a_{Ox}$  et  $a_{Red}$  : les activités de l'espèce oxydée et réduite (cas d'un métal M dans  $M^{n+}$ ).

R : la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J / K.mole

F : désigne la constante de Faraday égale à 96485 Colomb/moles

T : la température absolue exprimée en degrés Kelvin (K) ;

n : le nombre d'électrons ( $e^-$ ) mis en jeu dans la réaction de corrosion

**- Cas général d'équilibre entre deux demi- réactions redox :**

$$E = E_{\acute{e}q} = E_{\acute{e}q}^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{\pi a_{produits}}{\pi a_{reactifs}} \quad (I.11)$$

E : Force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique

$E_{\acute{e}q}^0$  : Constante caractéristique de la pile, désigne f.é.m. de la pile à l'état standard où les activités de toutes les espèces sont égales à 1.

$a_{\text{réactif}}$  : l'activité des réactifs.

$a_{\text{produit}}$  : l'activité des produits.

**- Diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix**

Le diagramme d'équilibre E-pH de Pourbaix [Pour63] du fer représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst (Eq. I.10). La Fig. I.3 montre l'existence de trois domaines E-pH du fer dans l'eau, dans les

conditions standards ( $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ ) et pour la concentration de  $10^{-6} \text{ M}$  en ions fer dissous :

**Domaine d'immunité :** C'est le domaine de stabilité thermodynamique du fer (Fe) où aucune transformation n'a eu lieu. La corrosion étant impossible thermodynamiquement.

**Domaine de passivation :** Dans cette zone la surface du fer est oxydée et ainsi recouverte d'une couche de composé solide, plus au moins adhérent et donc plus au moins protecteur, résultat des interactions entre les produits de la réaction de réduction de l'oxygène dissous et les produits de corrosion du fer (oxydes et/ou hydroxydes ou oxy-hydroxydes).

**Domaine de corrosion :** C'est la région du diagramme où le fer se trouve sous forme d'ions. Il y a eu oxydation du fer et donc corrosion pour donner une espèce soluble. On dit qu'il y a corrosion dès que la concentration molaire en ions métalliques du métal corrodé en solution aqueuse atteint  $10^{-6} \text{ mol/L}$ .

**Domaine de stabilité de l'eau :** Région délimitée par les droites parallèles (a) et (b).

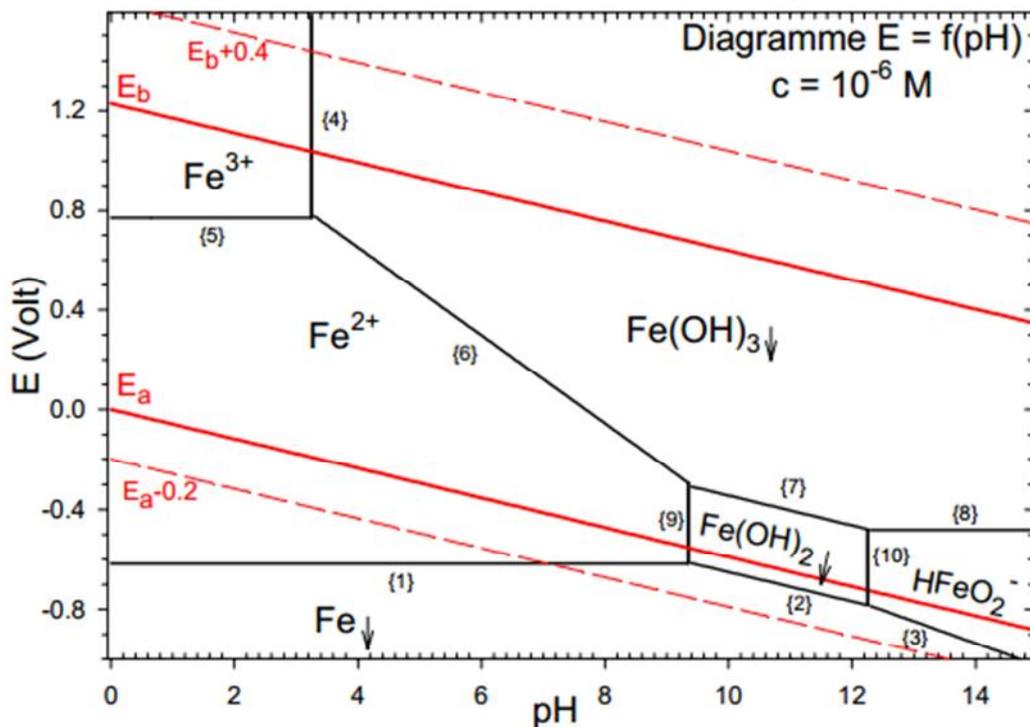
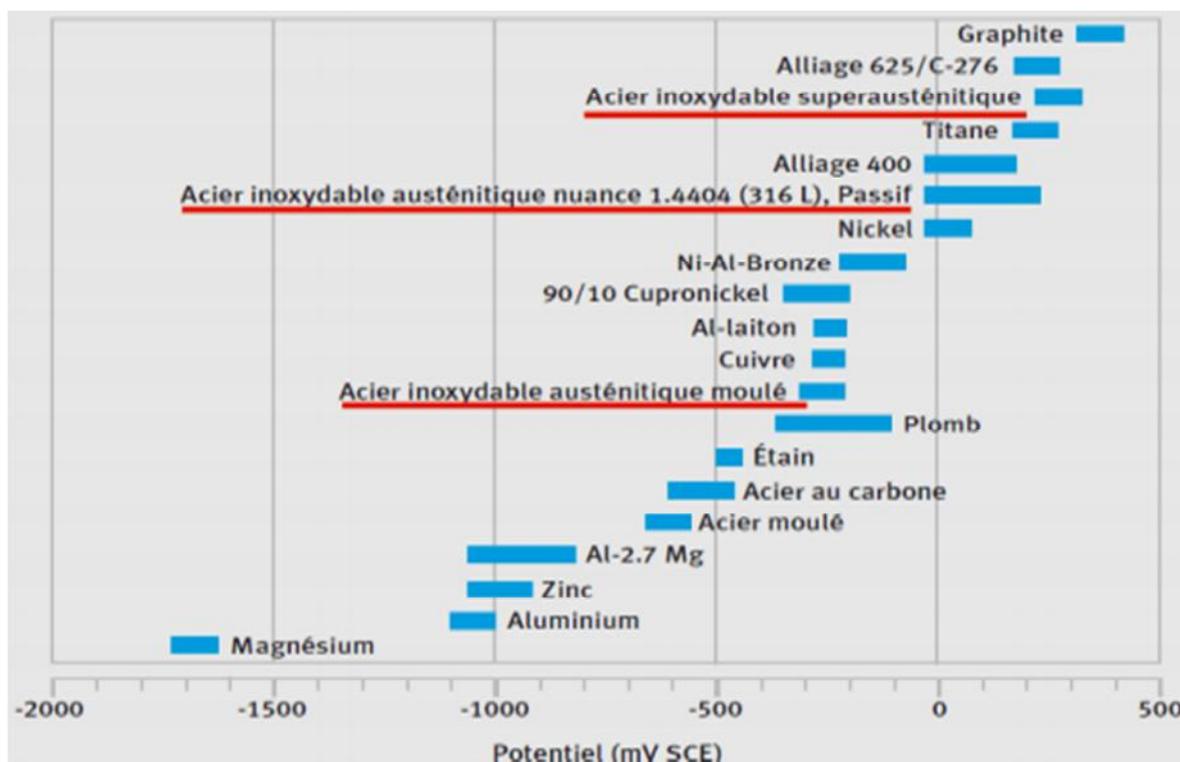


Figure I.3 : Diagramme E-pH du fer/eau pure à 25°C ( $c = 10^{-6} \text{ M}$ ).

Dans le cas de l'acier utilisé dans l'eau de mer (présence d'ions  $\text{Cl}^-$ ), ce diagramme ne correspond pas exactement aux conditions d'utilisation, mais le phénomène de corrosion est le même.

### - Potentiel de corrosion

Contrairement au potentiel d'équilibre redox,  $E_{eq}$ , d'un couple  $M^{n+}/M$ , le potentiel de corrosion d'un métal,  $E_{corr}$ , dans un milieu aqueux, représente un potentiel mixte,  $E_m$ , du moment que le métal est le siège de plusieurs réactions électrochimiques. La valeur de ce potentiel est comprise entre  $E_{eq}$  des diverses réactions et dépend du milieu. Les métaux susceptibles d'intervenir dans des couplages galvaniques sont reportés dans la série galvanique (Fig. I.4).



Matériaux corrodé (anodique ou – noble) → Matériaux protégé (cathodique ou + noble)

**Figure I.4 :** Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25 °C [Hack1990]

## I.2. Méthodes de protection contre la corrosion

D'après le schéma du diagramme E-pH du fer (Fig. I.5), on voit que l'on peut s'échapper du domaine de corrosion de 3 façons différentes :

1- en abaissant E au-dessous de  $E_{Fe^{2+}/Fe}$  dans le domaine d'immunité (protection cathodique),

2- en augmentant le pH (neutralisation des eaux acides ou alcalinisation),

3- en élevant E dans le domaine de passivation en ajoutant des oxydants (inhibiteurs) ou par anodisation.

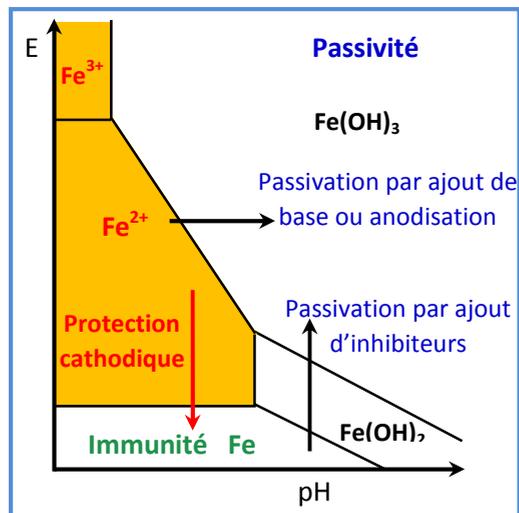


Figure I.5 : Schéma résumant les méthodes de protection électrochimiques.

Durant ce travail, seule la protection cathodique a été tenue comme voie de protection de l'acier dans l'eau de mer. Cette technique est basée sur le fait d'abaisser le potentiel d'un métal à un niveau dit d'immunité. Pour modifier le potentiel du métal à protéger cathodiquement, on utilise une anode installée dans le même électrolyte. Cette anode peut être soit un métal ayant un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), soit un métal noble couplé à un générateur de tension continue imposant une différence de potentiel entre les deux matériaux (méthode à courant imposé) [Prie12]. C'est une technique très utilisée pour réduire, voir supprimer la corrosion de nombreuses structures métalliques, immergées ou enterrées : canalisations, cuves, coques de navires, plate-forme offshore, portes d'écluses [Petr79].

### I.2.1. Principe de la protection cathodique

La transformation d'une surface métallique corrodée à une surface protégée cathodiquement nécessite de ramener le potentiel thermodynamique de celle-ci vers celui de la zone d'immunité [Bouz11] (ou la corrosion devient thermodynamiquement impossible), en faisant circuler un courant électrique entre une anode et l'armature à protéger. Le courant appliqué peut être produit par un générateur de courant continu ou par la dissolution d'une anode sacrificielle en Magnésium, Zinc, Aluminium ou leurs alliages.

L'aluminium est utilisé en général dans le cas de la protection cathodique (PC) de l'acier vis-à-vis de la corrosion. La figure I.6 représente de façon schématisée la protection cathodique apportée par l'aluminium à l'acier.

Le principe de la PC repose sur la création d'une pile constituée d'une anode de métal moins noble (ici l'aluminium) se consommant au bénéfice d'une cathode de métal plus noble (ici l'acier) ; l'électrolyte étant constitué par une solution aqueuse.

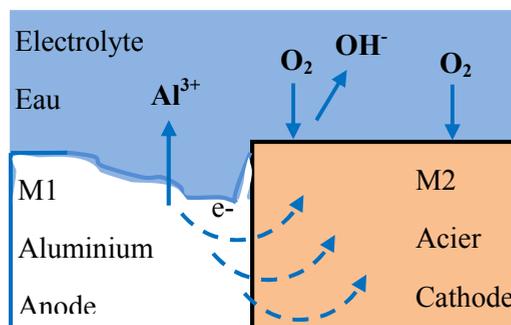


Figure I.6 : Représentation schématisée d'un couplage galvanique.

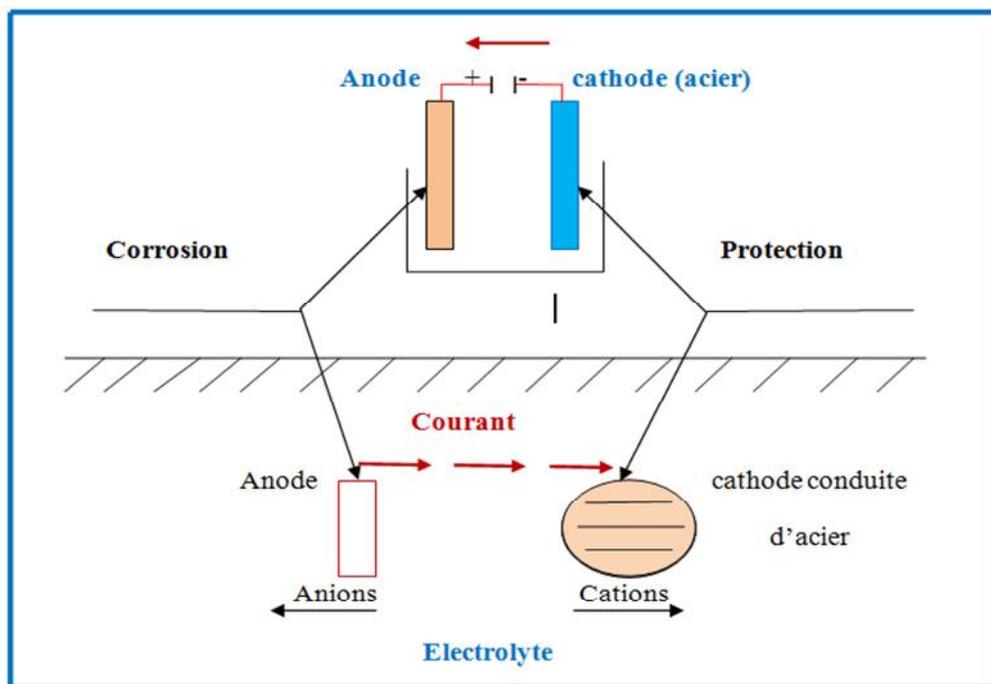
Cette technique peut être réalisée de deux manières:

- ❖ Par imposition d'un courant (Protection par courant imposé).
- ❖ Par l'emploi des anodes galvaniques (Protection par anodes sacrificielles).

### I.2.2. Protection par courant imposé

Le système à courant imposé fonctionne en utilisant des anodes constituées d'alliages de métaux nobles. Cette protection est assurée par un générateur de courant continu à partir duquel le pôle négatif est relié à l'équipement à protéger et le pôle positif à l'anode (ou plusieurs anodes montées en parallèle appelé "déversoir»), de sorte à amener l'acier à sa zone d'immunité. Le système est dit aussi "énergisé" ou "à soutirage de courant" [Comi86].

Elle est particulièrement utilisée **pour les ouvrages enterrés** : canalisation diverses, pipelines ou des structures marines à longues distances ; **pour les ouvrages immergés** : carènes de gros navire, ouvrages posés sur des fonds marins, châteaux d'eau métalliques ...etc. Le schéma présenté ci dessous regroupe le principe de la protection par courant imposé.



**Figure I.7:** Principe de la protection cathodique par courant imposé.

### I.2.3. Protection par anode sacrificielle

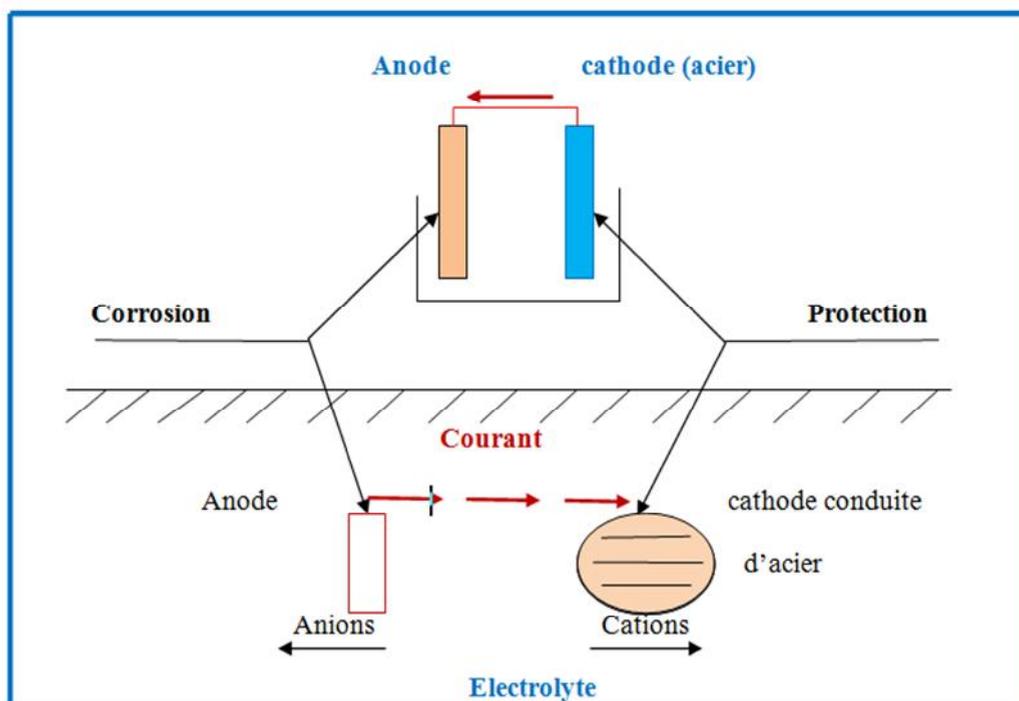
Ces vingt dernières années, d'importants progrès ont été faits dans le développement de systèmes de protection cathodique par anode sacrificielle (réactive ou soluble) pour réduire la corrosion marine (navire, sous-marins..) des matériaux.

#### - Principe d'application

Le principe de ce mode de protection est réalisé, en associant par contact électrique, la structure à protéger à une anode sacrificielle ou réactive, en présence d'un milieu électrolytique conducteur (sol ou eau) (Fig. I.8).

Si ces deux métaux sont raccordés l'un à l'autre par un circuit électrique, le métal le moins noble (l'anode) se sacrifiera au bénéfice du métal le plus noble (la cathode). Le potentiel électrochimique, la capacité du courant et le taux de consommation de ces anodes sont supérieurs pour la protection cathodique à ceux du fer.

Les anodes réactives ou sacrificielles ont différentes formes et sont faites généralement en utilisant des alliages d'aluminium, de zinc ou de magnésium.



**Figure I.8 :** Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.

L'emploi de ce système est bien approprié aux électrolytes très conducteurs, comme l'eau de mer. L'emploi des anodes sacrificielles est également réservé à des milieux de résistivité inférieure à 50  $\Omega\text{m}$ .

Pour que cette protection soit réalisée, il faut :

- ❖ que la pile débite, donc que l'acier soit relié électriquement à l'anode,
- ❖ que la surface à protéger et l'anode soient plongées dans le même électrolyte,
- ❖ que l'installation soit adoptée à la surface à protéger (dimension, nombre, répartition des anodes, ...) [Comi86].

La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéterminée. On estime un changement lorsque l'anode est usée à 70-80%. [Web01]

#### I.2.4. Domaines d'application de la PC

Les applications de la PC concernent un grand nombre de domaines citant quelques uns :

- Conduites enterrés ou immergés, revêtu ou pas :

- **ouvrages enterrés (onshore):** réseaux et canalisations souterrains, cuves et réservoirs, câbles électriques,

- **ouvrages immergés (offshore) :** structures portuaires ou fluviales, coques de bateaux, plate formes,

- Les cloisons de palplanches dans les murs de quai des ports maritimes ; réalisations en béton armé : ponts, tunnels, etc.
- casing de forage ;
- réservoir de stockage de grande dimension ;
- ouvrages concentrés (station de pompage ou de compression terminaux) ;
- canalisations, murs de quais, parcs à réservoirs de stockage ;
- boîtes à eau d'échangeurs thermiques ;
- structures marines importantes (appontements, quais métalliques, plates formes pétrolières...etc.)

Cette technique a l'avantage d'être d'une simple installation, indépendante de source de courant (durable), utile en protection localisée, n'a pas d'interactions sur les structures voisines. Mais à cause de la faible force électromotrice délivrée, son utilisation est restreinte dans les milieux très conducteurs, ou les structures bien revêtue ou de très grande surface.

### **I.2.5. Critères de protection**

La plus part des critères de protection cathodique de l'acier sont basées sur les mesures de potentiel. Le potentiel de protection de l'acier dans le sol ou l'eau doit être connu afin de pouvoir sélectionner une anode sacrificielle. La différence de potentiel (ddp) entre le métal à protéger et l'anode sacrificielle est aussi un critère.

#### **a) Potentiel de protection : $E_p$**

C'est le critère de protection de l'acier le plus accepté. Une protection cathodique est donc efficace si le potentiel réel de l'acier est plus négatif que le potentiel de protection.  $E_p$  peut être calculé dans l'eau pure acide ou neutre, à partir de l'équation de Nernst du potentiel d'équilibre de l'électrode Fe/  $Fe^{2+}$  pour une faible concentration de  $10^{-6}$  M des ions fer(II) (au delà de laquelle commence la corrosion) et qui représente l'équation de la droite (1) du diagramme de Pourbaix (Fig. I.3) :

$$E_p = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 2.303 \frac{RT}{2F} \log a_{Fe^{2+}} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad E_p = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0.0295 \log C \quad (\text{I.12})$$

$$E_p = -0.44 + 0.0295 \log 10^{-6} = -0.617 \text{ V/ESH}$$

L'électrode normale à hydrogène est la référence absolue dont  $E = 0 \text{ V}$  par convention. Cependant, d'autres électrodes de référence plus faciles à l'emploi sont utilisées :

- L'électrode au chlorure d'argent saturé, Ag/AgCl/KCl (sat) :  $E_{Ag-AgCl} = 0.197 \text{ V/ESH}$ ,
- L'électrode au calomel saturé (ECS), Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (sat) /KCl (sat) :  $E_{ECS} = 0.244 \text{ V/ESH}$ ,
- L'électrode au sulfate de cuivre saturé, Cu/CuSO<sub>4</sub> (sat) :  $E_{CuSO_4} = 0.318 \text{ V/ESH}$ .
- L'électrode au sulfate mercurieux saturé (ESS), Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sat)/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sat) :  $E_{ESS} = 0.65 \text{ V/ESH}$ ,

Dans la pratique, le potentiel métal/électrolyte est mesuré avec des électrodes de référence standards basées sur Cu/CuSO<sub>4</sub> (dans le sol), Ag/AgCl (dans l'eau de mer) ou Zn pur ( ).

Ce qui donne :  $E = -0.617 - 0.197 = -0.814 \text{ V/ Ag-AgCl saturé}$  ou  $-0.935 \text{ V/Cu-CuSO}_4$

Avec ce critère de protection le matériau est :

- en sous-protection pour  $E > E_p$ ,
- en sur-protection si  $E < -1.2 \text{ V}$ ,
- protégé pour  $-1.2 \text{ V} \leq E \leq E_p$ , la gamme acceptable de protection est de 0.35 V [Riem05, Land93, Guye09, NACE standard].

### b) Potentiel de couplage galvanique

C'est le potentiel que prend un matériau lorsqu'il est en couplage galvanique avec un autre matériau. Le métal le plus négatif (le moins noble) se trouve donc polarisé positivement et le métal le plus positif est polarisé négativement. Dans la très grande majorité des cas, cette configuration correspond à une augmentation de la vitesse de corrosion du métal le plus corrodable (le plus négatif), et à une diminution de la vitesse de corrosion du métal le moins corrodable (le plus positif).

### c) Recommandations de NACE

Les recommandations pour la protection cathodique (*critères de protection*) proposés par l'Association U.S. National Association of Corrosion Engineers originale (**NACE International**) sont les suivants :

- Seuil de potentiel de protection cathodique à température ambiante de 20 à 25°C (valeur empirique en Annexe) :
  - dans les **sols** : < **-0.85 V/Cu/CuSO<sub>4</sub> saturé** et
  - dans l'eau de mer et les eaux salées : < **-0.8 V/Ag/AgCl** dans l'**eau de mer** (limité à > -1.1 V).
  - En présence de bactéries sulfato-réductrices (**eau de mer anaérobie**), ce potentiel est abaissé de 100 mV supplémentaires : < **-0.95 V/Cu/CuSO<sub>4</sub> saturé** ou < **-0.9 V/Ag/AgCl** dans l'**eau de mer**.
- A hautes températures le seuil de potentiel est révisé à -0.95 V/Cu/CuSO<sub>4</sub> saturé.
- Un potentiel inférieur à -1.2 V/Cu/CuSO<sub>4</sub> doit être évité, car cela pourrait conduire à l'évolution de l'hydrogène sur la structure à protéger et à un risque de fragilisation de l'acier par l'hydrogène et/ou un décollement du revêtement et la fissuration de l'acier [Bouz11].

### I.3. Matériaux et choix d'anodes sacrificielles

Les éléments actifs utilisés dans la plupart des anodes sacrificielles sont le zinc, l'aluminium et le magnésium. Elles ont des propriétés et des utilisations différentes. La première propriété de ces anodes est leur potentiel électrochimique électronégatif (Tab. I.1), comparé à l'acier dans les applications marines. Ces anodes ne doivent pas se passiver, doivent avoir une capacité théorique et une efficacité élevée (Tab. I.2).

Matériau	E <sup>0</sup> (V/ESH)	E dans l'eau de mer (V/Ag-AgCl)	Domaine d'utilisation
Al	-1.66	-1.1	Eau de mer et saumâtre
Zn	-0.76	-1.05	Eau de mer, sol
Mg	- 2,34	-1.60	Eau douce, sol
Sn	-0.136	-0.32	
Fe	-0.440		
Acier		-0.6	

Tableau I.1 : Propriétés des matériaux pour PC.

### I.3.1 L'aluminium (Al)

A l'état naturel, l'aluminium n'est jamais retrouvé sous forme de métal pur mais en combinaison avec l'oxygène et autres éléments. Il génère naturellement une couche d'oxyde (film de passivation) qui le protège de la corrosion.

La bonne résistance à la corrosion de l'aluminium est due à la capacité de sa surface à devenir passive, suite à une réaction rapide de l'aluminium avec l'oxygène qui permet de créer une couche d'oxyde, l'alumine  $Al_2O_3$  (environ 5 à 10 nm), qui croît avec la température.

$$2Al + 3/2 O_2 \rightarrow Al_2O_3$$

Cette couche fine et amorphe, stable dans l'eau dont le pH est entre 4 et 8.6 (Fig. I.9), protège l'aluminium et joue le rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde.

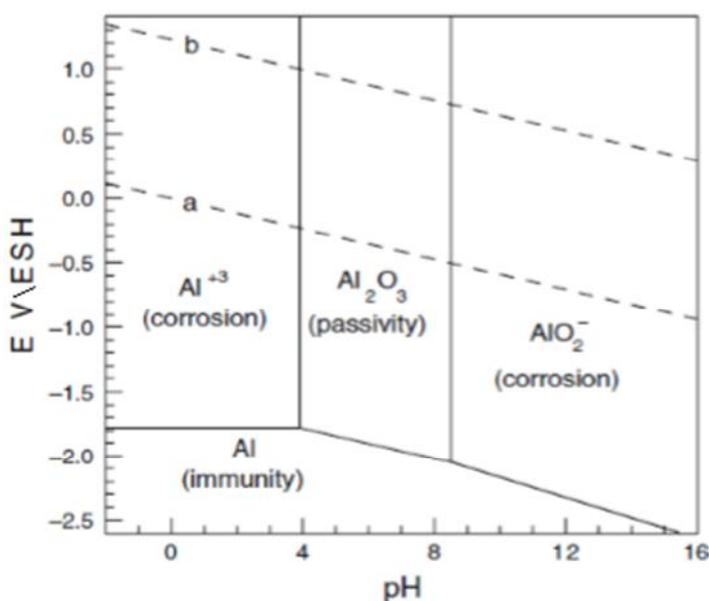
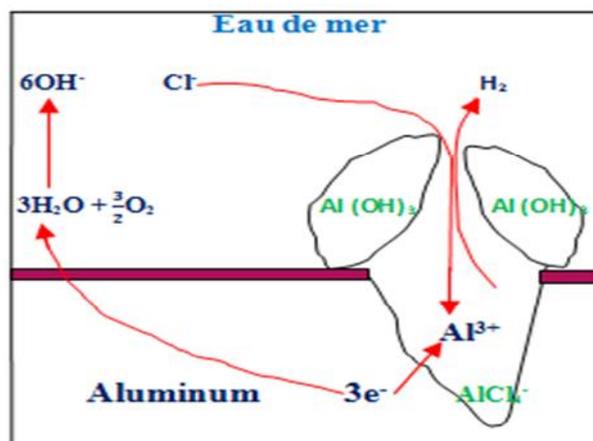


Figure I.9 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 10<sup>-6</sup> M et à 25°C [Delt55]

Cependant, ce film passif est sensible à la corrosion par piqûres dans les milieux aqueux, particulièrement l'eau de mer à cause de sa forte teneur en ions  $\text{Cl}^-$ . Ces derniers (de faible diamètre) créent des piqûres sur les points sensibles de la couche d'oxydes et forment un complexe chloruré intermédiaire  $\text{AlCl}_4^-$ . La réduction de l'oxygène donne formation aux ions  $\text{OH}^-$  qui augmente le pH vers des valeurs basiques. Ainsi l'aluminium se dissout sous forme d'ions  $\text{Al}^{3+}$  créant un champ électrique qui déplace les ions  $\text{Cl}^-$  vers le fond de la piqûre.

Les ions  $\text{Al}^{3+}$  au contact d'un milieu basique forment par hydrolyse des pustules blanches d'alumine hydratées  $\text{Al}(\text{OH})_3$  très volumineuses. Cette hydrolyse conduit à une acidification et l'hydrogène formé pousse l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre là où il se dépose. L'accumulation des produits de corrosion obstruent l'ouverture de la piqure et ralentissent ou l'arrêtent ce processus [Pie12] (Fig. I.10).



**Figure. I.10 :** *Processus de piqûration de l'Aluminium en milieu chloruré [Pie12].*

Caractéristiques électrochimiques	Al	Mg	Zn
Masse molaire (g/mol)	27	24.3	65.4
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2.70	1.74	7.14
Potentiel (V/Ag-AgCl)	-0.75	1.45	-0.95 à -1.03
ddp anode-acier (V)	0.15		0.15 – 0.23
Densité de courant (A/m <sup>2</sup> )	0.6 – 2.5	1.5 – 5.6	0.5-2
Capacité théorique (Ah/Kg)	2700	1300	800
Capacité (Ah/Kg)	2600	1300	780
Rendement (%)	90	50	95

**Tableau I.2 :** *Les caractéristiques électrochimiques des principales anodes dans l'eau de mer.*

- Un autre point à considérer dans le choix de l'anode est le type d'eau qui peut aller de salé (eau de mer) à saumâtre et à l'eau douce. Ainsi dans l'eau de mer Al et Zn sont à envisager, dans l'eau saumâtre Zn et dans l'eau douce Mg. Ce dernier est le plus souvent utilisé pour les installations enterrées (réservoirs pétroliers), lors du détartrage de réservoirs et pour la protection des coques de navires dans l'eau douce ou saumâtre.

Par exemple, un bateau d'eau douce muni d'anodes en magnésium (normalement employées en eau douce) qui s'aventurerait en mer irait au devant de bien des déboires.

Dans l'eau salée, le magnésium se corrode extrêmement rapidement, et cesse très vite de protéger le bateau. En plus, il y aurait également un risque de « surprotection », qui pourrait détruire la peinture de la coque par formation de bulles d'hydrogène. A l'inverse, sur des anodes en zinc (normalement employées en eau de mer) se forme dans l'eau douce une couche protectrice : les anodes dureront longtemps, alors qu'en fait elles ne protègent plus rien. Cependant, le taux de circulation du courant dépend de l'aire de la surface à protéger.

	Densité de courant nécessaire pour la protection de l'acier ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
<b>Solutions acides</b>	<b>35000-50000</b>
<b>Solutions salines</b>	<b>30-100</b>
<b>Eau de mer</b>	<b>5-15</b>
<b>Boue saline</b>	<b>2.5-5</b>

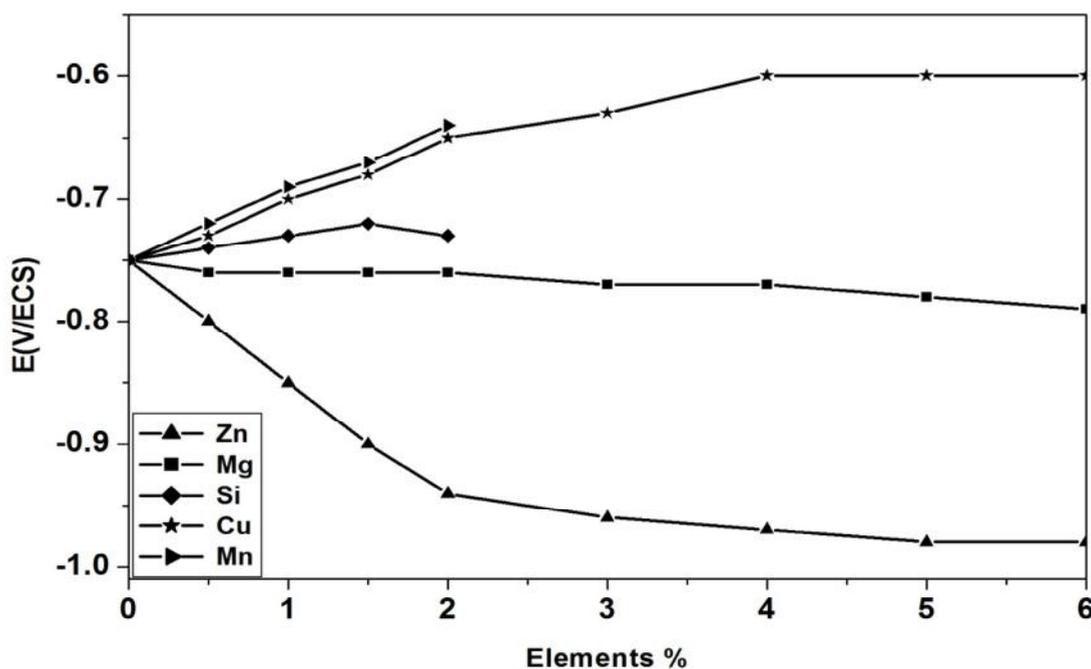
**Tableau I.3 :** Densité de courant nécessaire pour la protection de l'acier dans des eaux de nature différente. [Web04]

### I.3.2 Les alliages d'aluminium

L'aluminium a longtemps été considéré comme inapproprié pour la production d'anodes. En effet, la couche superficielle d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) protège l'aluminium de l'oxydation lorsqu'il est exposé à l'humidité et empêche la progression de la corrosion. Ce n'est que depuis qu'on a découvert que l'addition d'indium, d'étain, de manganèse, de magnésium, de zinc, de titane, etc... à l'aluminium, qui empêche la formation de la couche superficielle

d'alumine, les rendant plus actives (Fig. I.11), que l'emploi d'anodes sacrificielles en alliages d'aluminium se répand, au détriment de celui des anodes en zinc.

Ces éléments peuvent être ajoutés seuls ou associés. Ces anodes sont nettement plus écologiques que celles en Zn ou Mg, métaux considérés comme nuisibles pour l'environnement aussi bien que nocifs pour la santé. Elles sont donc sélectionnées pour leur bonne efficacité, leur faible poids et leur faible cout. Les alliages d'Al assurent une protection cathodique plus intense et plus longue que les anodes en zinc. Plus intense car la différence de potentiel avec l'acier ou le cuivre est plus élevée, et plus longue car la durée de vie des anodes à base d'aluminium est d'au moins 30% plus longue que celle des anodes à base de zinc et cinq fois celle d'anodes en magnésium. Ce sont les seules qui puissent être employées sans aucun risque aussi bien en eau salée qu'en eau douce, et à fortiori dans un mélange des deux [Web02]



**Figure I.11 :** Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition.

Les éléments d'addition sont ajoutés en plus faible quantité en général moins de 1%. Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium :

- **En précipités intermétalliques**, avec les autres éléments présents dans le métal qui ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium suivant l'élément ajouté.

- **En solution solide**, suivant leur solubilité dans le métal.

Les éléments d'addition sont de deux types : activateurs et dépassivants [Umor07]. L'addition d'éléments d'alliage moins noble (**Zn, Mg, Ba, Cd**) agit sur les propriétés de l'aluminium qui dépend de leur nature et de la quantité ajoutée modifiant ainsi le potentiel de corrosion dans le sens anodique qui peut améliorer et réduire la résistance à la corrosion, formant ainsi des précipités intermétalliques anodiques. Les éléments dépassivants souvent utilisés sont **In, Hg, Sn** et rarement **Ga, Ti** et **Tl** [Umor07].

- **Effet du Zinc** : l'addition du zinc, abaisse le potentiel de l'anode en diminuant la tenue à la corrosion et améliore ces caractéristiques mécaniques. Les alliages Al-Zn sont considérés comme des alliages soudables, ce qui veut dire que le zinc améliore la qualité de soudabilité chez l'aluminium.
- **Effet de l'étain** : Active la surface de l'anode en évitant sa passivation et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatif.
- **Effet du magnésium** : Améliore les caractéristiques mécaniques du matériau (la dureté) en diminuant leur ductilité.

Plusieurs articles ont été publiés sur l'interaction synergétique entre Zn, In, Sn et Mg dans l'activation des anodes d'aluminium.

L'efficacité de protection de l'acier par les anodes Al-6%Zn dépasse les 90% et atteint un maximum de 99,26% et 99,13% au bout de la 7<sup>ème</sup> et la 8<sup>ème</sup> semaine d'immersion, respectivement [Muaz11]. Cette anode a été ensuite améliorée par l'ajout de Mg [Muaz16] Al-(2% à 8%) Zn-(1% à 4%) Mg couplées à l'acier. Il a été obtenu que l'ajout de 1% en poids de Mg augmente l'efficacité de l'anode vers 99,47% au bout de la 8<sup>ème</sup> semaine, suite à la dépassivation d'Al par la formation de phases secondaires  $Al_2Mg_3Zn_3$  et  $Mg_3Zn_2$ .

L'activation par In a gagné une importance dans les récentes années dans la protection cathodique de l'acier dans l'eau de mer : Tai-Ming Sai [Sai96] a estimé que l'anode Al-3,5%Zn-0,05%In représente l'efficacité et la capacité de courant les plus élevées avec un potentiel de circuit ouvert très électro-négatif (-0,78V/ECS).

L'anode Al-4%Zn-0,4%Sn [Khad12] est jugée d'une meilleure capacité de protection et d'une durée de vie optimale correspondant à une distance de couplage de 30 cm. Khireche

et col. [Khir14] ont montré que l'anode Al-5%Zn-0.4%Sn présente une bonne performance due à la corrosion généralisée de l'anode suite à la formation de seconde phase aux joints de grains et à l'intérieur des grains.

Durant la même période, Yati et col. [Yati14] ont étudié l'effet de Mg et Sn sur la performance de l'anode sacrificielle Al- 5.38%Zn-1.87%Mg-1.42%Sn en eau de mer et ils ont montré que la formation de Mg<sub>2</sub>Sn aux joints de grain et est responsable de l'augmentation du courant  $i_{\text{corr}}$  avec une corrosion uniforme.

L'ajout de Sn dans l'alliage Al-Zn-Mg jusqu'à 0.1%, augmente l'efficacité de l'anode en eau de mer. [Umo07] HE et col. [He11] ont rapporté que l'anode Al-7% Zn-0.1% Sn couplée à l'acier dans NaCl 3.5%, présente une densité de courant de 1 mA/cm<sup>2</sup> pendant 10 jours. Ils ont remarqué que l'ajout de 0.015%Ga et 0.1%Bi améliore la solidification de la structure de l'anode. L'analyse EDX a montré que Sn et Bi sont répartis aux joints de grains et formation d'une phase riche en Zn. L'anode Al-7%Zn-0.1%Sn-0.015%Ga-0.1%Bi couplée à l'acier, représente une meilleure PC avec une efficacité de courant élevée (97%), un potentiel de couplage très électronégatif et une corrosion uniforme de l'anode.

La présence de précipités tels Al<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>, Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub> et δ-AlLi dans la matrice α-Al des anodes de Al-Zn-Mg-Li a mené à l'activation de l'aluminium et donc à la rupture du film d'oxyde passif avec une efficacité de plus de 67% dans NaCl à 3%. [vald01]

Les anodes Al-Zn-In-Mg-Ti sont très populaires en Chine pour leur grande efficacité suite à l'ajout de Ti qui a pour effet de raffiner les grains. [Sun13, Jing09, Jing10]

Alliage	$E_{\text{corr}}$ (V/Ag-AgCl)	Fem (V) en couplage avec l'acier	Capacité (Ah/kg)	Efficacité (%)	Réf
Al	-1.21		2981	93.13	[Muaz11]
Al-Zn	-1.41 à -1.64	0.71 – 0.94	2808 - 2959	95.76-99.26	[Muaz11]
Al-Zn-In	-1 à -1.10	0.20 - 0.30	2300 - 2650		[Ashw10]
Al-Zn-Sn	-1 à -1.05	0.20 – 0.25	925 - 2600		[Ashw10]
Al-Zn-Mg	-1.5	0.7	1230		[Ashw10]
Al-5Zn-0.03In-1Mg-0.05Ti	-1.122		2619	91.5	[Jing09]
Al-Zn-Sn-Bi-Ga	-1.083		2753	97	[He11]

**Tableau I.4 :** Paramètres de fonctionnement de différentes anodes d'aluminium dans l'eau de mer.

### I.3.3 Critères de choix d'une anode

En résumé, la sélection de l'anode dépend de [Web03] :

- **Potentiel :** Le potentiel de l'anode doit être le plus négatif.
- **Durée de vie :** Plus longue est la durée de vie meilleure est l'anode. Elle est fonction de 3 facteurs : la masse, le courant et l'efficacité. Une longue vie est obtenue avec un poids lourd, un courant débité faible et une efficacité élevée.
- **Le courant débité :** Il est gouverné par la conductivité de la solution, la résistance de l'anode et son potentiel. Un courant élevé est obtenu à travers une grande conductivité de l'électrolyte, une faible résistance et un potentiel très électronégatif.
- **Prix du matériau :** Il est basé sur la taille et le poids : plus lourde est l'anode plus faible est le cout. Une anode est plus efficace lorsqu'elle est à faible cout par Ah de courant délivré.
- **Cout d'installation :** Il dépend du nombre d'anodes nécessaires.

*Chapitre II:  
Dispositifs, techniques  
Et protocoles  
expérimentaux*

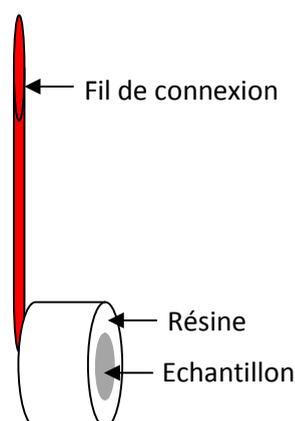
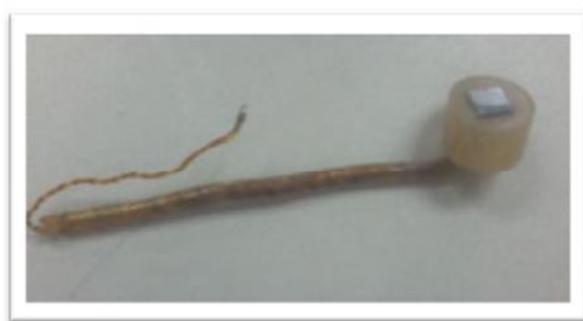
---

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude ainsi que les méthodes de caractérisation de surface qui permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats.

## II.1. Dispositifs expérimentaux

### II.1.1. Préparation des échantillons

Cinq alliages d'aluminium et d'acier au carbone de type **A60** (utilisé par Sonatrach dans les pipelines), ont été utilisés. Ces échantillons ont été enrobés dans une résine polymérisable, pour ne laisser qu'une surface de **1,1 cm<sup>2</sup>** qui peut être exposée à la solution (Fig. II.1).



**Figure II.1** : Image et schéma des échantillons.

Notre travail porte sur l'étude de l'influence des additions de zinc, de l'étain et de magnésium sur l'activation électrochimique de l'aluminium, utilisé comme anode sacrificielle dans la protection cathodique de l'acier. La composition chimique de cinq différentes anodes (en % en poids), est reportée dans le tableau suivant :

Echantillon	01	02	03	04	05
% en					
Eléments d'addition					
<b>Al</b>	<b>balance</b>	<b>Balance</b>	<b>balance</b>	<b>balance</b>	<b>balance</b>
<b>Zn</b>	--	<b>5%</b>	<b>5%</b>	<b>5%</b>	<b>5%</b>
<b>Sn</b>	--	--	<b>0,22%</b>	<b>0,22%</b>	<b>0,22%</b>
<b>Mg</b>	--	--	--	<b>1,6%</b>	<b>2,5%</b>

**Tableau II.1** : Composition chimique des alliages en % en poids.

Au même temps un échantillon d'acier a été immergé seul sans protection dans la solution test.

Les échantillons subissent un cycle de polissage en utilisant des disques de papier abrasif (SiC) de différentes granulométries décroissantes (120, 400, 1000 et 2000) sous un jet d'eau continue pour éviter tout échauffement local suite au frottement. Cette opération vise à obtenir une surface apparente sans défauts.

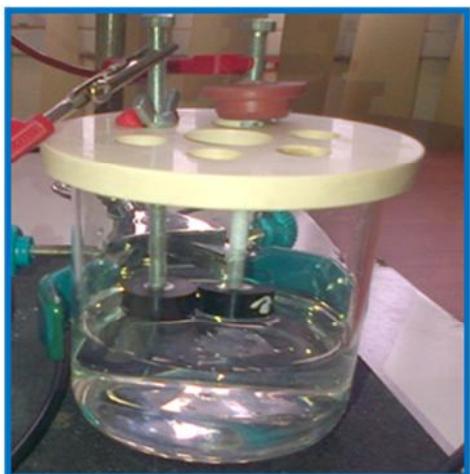
Pour finition, nous avons utilisé une suspension d'alumine  $Al_2O_3$ , de diamètres décroissant (9,..., 0,05 $\mu$ m), dispersée sur un papier feutre permettant d'obtenir une surface polie « miroir ».

Après polissage, la surface est rincée avec de l'eau distillée, puis séchés à l'air chaud.

### II.1.2. Cellule de mesure

#### a) Electrodes

La cellule utilisée dans ce travail est une cellule à trois électrodes pour les mesures de couplage galvanique d'une durée de 24 h avec la technique ZRA, expliquée ci-après. Par contre pour une durée d'un mois un bac, séparé en cinq compartiments a été utilisé pour mettre en couplage, en même temps, les cinq échantillons dans des conditions identiques (température, aération et en maintenant constante la distance entre les 3 électrodes) (Fig. II.2).



a)



b)

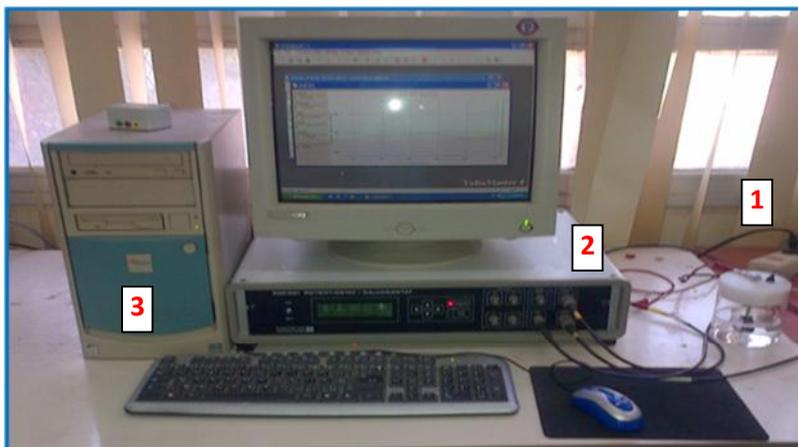
**Figure II.2 :** Photographie des cellules de mesure en couplage galvanique : a) de 24h, b) d'un mois.

## b) Electrolyte

Les essais de corrosion et de la protection de l'acier sont réalisés dans une solution de NaCl à 3% en poids (30 g/l), aérée, stagnante et à température ambiante ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ). Cette concentration correspond à la teneur en ions  $\text{Cl}^-$  dans l'eau de mer.

### II.1.3. Appareillage de mesure

Les électrodes de la cellule de mesure sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat de type **Radiometer PGP201**, pour les mesures de E et I. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type **Autolab PG STAT 3**, piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Autolab software version 4.8 pour Windows, en utilisant le programme **FRA** (Frequency Response Analysis), tel présenté en(Fig II.3).



**Figure II.3 :** Photographie du montage utilisé pour les mesures électrochimiques.  
1 - Cellule électrochimique ; 2 - Potentiostat/Galvanostat ; 3 - Système d'acquisition

## II.2. Techniques de mesure expérimentale

### II.2.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode simple repose sur la mesure de la perte de poids par pesée des échantillons avant et après immersion ( $P = m_0 - m_t$ ) durant un temps,  $t$ , dans la solution test. Pour déterminer correctement la perte de masse, les échantillons nécessitent un nettoyage minutieux après corrosion, afin d'ôter les produits de corrosion qui s'accrochent à la surface. A cet effet, la littérature abonde de solution décapante :

- La solution de **Clarke** utilisée pour l'acier [Verv09].

Solution de Clarke	Acide chlorhydrique concentré	Oxyde antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )	Chlorure stanneux ( $\text{SnCl}_2$ )
	100 ml	2 g	5 g

**Tableau II.2 :** Composition de la solution de Clarke [Verv09].

- Pour les alliages d'aluminium : La solution d'acide orthophosphorique à 75% [Tier06], la solution d'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) + dioxyde de chrome ( $\text{CrO}_2$ ) [Liao98, Paya03] et la solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 68% pendant 10 min [Sun13].

## II.2.2. Techniques électrochimiques

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes, selon que les phénomènes soient indépendants ou dépendants du temps. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires : la chronopotentiométrie (potentiel de corrosion ou à circuit ouvert), la chronoampérométrie, les courbes courant-tension (résistance de polarisation linéaire et Tafel), ...etc. Mais certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point une technique dite transitoire, basée sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (**SIE**) fait partie [Gadd04, Sank04].

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser les essais dont les principes sont basés sur la mesure du courant ( $I$ ) en fonction de la variation de la tension appliquée à l'échantillon [Lien86].

### II.2.2.1. Les techniques stationnaires

#### a) Chronopotentiométrie

C'est le suivi du potentiel au cours du temps et qui peut être réalisés de deux manières :

- La chronopotentiométrie à courant nul : consiste à suivre le potentiel libre ( $E_{lib}$ ) à circuit ouvert, qui est la différence de potentiel entre l'électrode de travail et

l'électrode de référence. Cette mesure permet de situer la structure concernée par rapport à des domaines d'activité ou d'immunité. On l'appelle aussi potentiel de corrosion, potentiel de dissolution ou potentiel de circuit ouvert.

- La chronopotentiométrie à courant imposé : consiste à suivre le potentiel de l'électrode de travail en imposant un courant non nul. Si la valeur de courant imposé est constante, il s'agit dans ce cas d'une chronopotentiométrie galvanostatique. Dans certains cas, le courant peut aussi varier au cours du temps, comme dans le cas du suivi du potentiel de deux électrodes branchées en couplage galvanique.

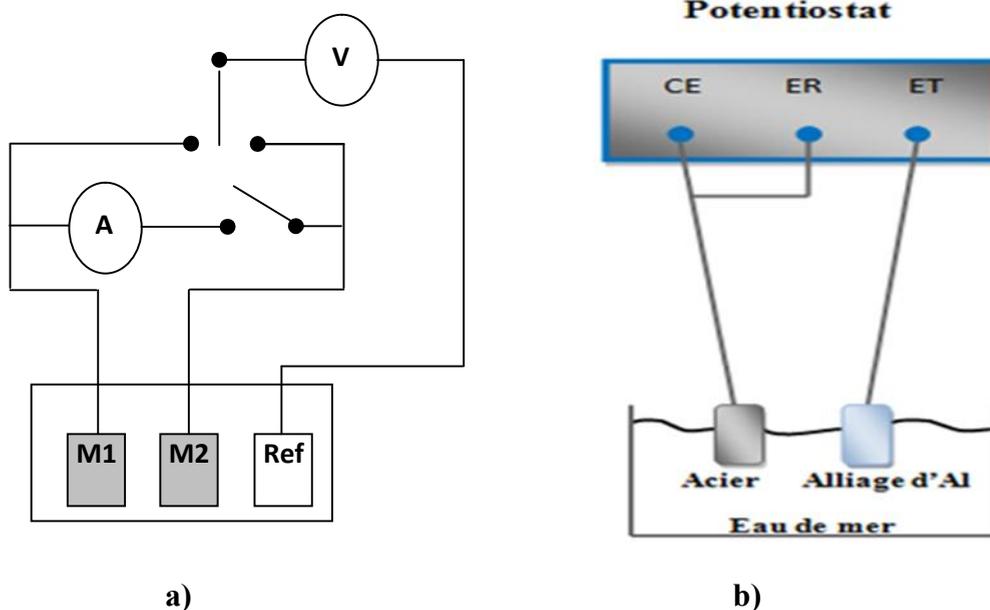
### b) Chronoampérométrie

Elle consiste à suivre l'évolution du courant entre deux électrodes au cours du temps. Dans ce travail, les mesures chronoampérométriques sont limitées à des suivis du courant en mode potentiostatique pour la mesure du courant de couplage galvanique entre l'acier et les anodes d'aluminium.

- *Mesure directe du courant galvanique ( $i_g$ )*

Les courants galvaniques sont un critère de choix des matériaux destinés à être assemblés. La méthode traditionnelle de mesure directe de courant est l'insertion d'un appareil résistif (un ampèremètre ou multimètre en Fig. II.4a) entre deux matériaux, ce qui modifie les valeurs de courant réelles et fausse les estimations de la corrosion galvanique [Paya2003].

Les mesures du courant galvanique sont devenues valides en utilisant un ampèremètre à résistance interne nulle (ZRA), dont la mise en œuvre avec un potentiostat est simple (Fig. II.4b). Dans ce cas, un des éléments du couple (l'acier) joue à la fois le rôle de l'électrode auxiliaire et de référence, l'autre élément (l'anode) étant l'électrode de travail. Le courant de couplage galvanique est fourni par le potentiostat pour maintenir la différence de potentiel entre les deux éléments du couple égale à zéro. Le potentiostat commande automatiquement cette différence de tensions en fixant  $E_{imp}$  (tension imposée) à zéro. Le courant débité peut être mesuré en continu en programmant le logiciel Volta master 4 pour le tracé de la courbe  $I = f(t)$ . C'est donc une chronoampérométrie à potentiel imposé nul.



**Figure II.4 :** Schéma du montage de mesure du courant galvanique, **a)** avec un multimètre, **b)** avec un potentiostat en ZRA.

Dans cette configuration, aucun potentiel ou courant n'est appliqué à l'échantillon, donc ceci est considéré comme une technique de "circuit-ouvert". [Boug08].

La durée des tests doit être suffisante pour prendre en compte les effets de la piquuration ou de la crevasse qui se forment en même temps que la corrosion galvanique. En conséquences, des différences importantes peuvent apparaître entre la mesure directe et celle calculée par perte de masse [Paya03].

### c) Voltampérométrie

Cette technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant, en mode potentiodynamique. Le balayage en potentiel à vitesse aussi lente pour que le courant mesuré soit constant, ce qui permet d'obtenir la courbe de polarisation quasi-stationnaire,  $I = f(E)$  (ou  $i = f(E)$  avec  $i$  : densité de courant).

Les courbes de polarisation des réactions d'un couple mixte, contrôlées par le transfert de charge suivent la loi de Butler-Volmer [Geef85] :

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

$i_0$  : la densité de courant d'échange, remplacée dans le cas d'un système mixte par  $i_{corr}$  : densité de courant de corrosion ;  $\alpha_a$  et  $\beta_c$  : les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ;  $\eta$  : la polarisation (ou surtension) de l'électrode ( $E - E_{corr}$ ).

- **Mesure du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel**

La méthode de Tafel consiste à polariser fortement (loin de l'équilibre) des deux côtés anodique ( $\eta = 100mV$ ) et cathodique ( $\eta = 100mV$ ) dans un domaine de potentiel de  $\pm 300 mV/E_{lib}$ . Elle exprime une linéarité, dite droite de Tafel, entre la surtension,  $\eta$ , et le logarithme de la densité de courant,  $i$  [Hand87]. Elle est en effet une méthode basée sur l'extrapolation de la loi de Butler-Volmer [Geef85]. Pour des surtensions largement positives ou largement négatives, un ou l'autre des termes de l'équation (II.1) devient prédominant :

- Pour  $\eta > 0$  processus cathodique : 
$$i = i_c = -i_0 e^{\frac{(-\alpha_c)nF\eta_c}{RT}} \quad (II.2)$$

- Pour  $\eta < 0$  processus anodique : 
$$i = i_a = i_0 e^{\frac{(1-\alpha_a)nF\eta_a}{RT}} \quad (II.3)$$

Ces relations peuvent être écrites sous forme d'équations de Tafel :

$$\log|i| = \log i_{corr} + \frac{1}{b_c} \eta_c \quad (II.4)$$

$$\log i = \log i_{corr} + \frac{1}{b_a} \eta_a \quad (II.5)$$

$b_a = \frac{2.3RT}{(\alpha_a)nF}$  et  $b_c = \frac{2.3RT}{(\alpha_c)nF}$  Sont les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement.

Les équations (II.4) et (II.5) permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion,  $i_{corr}$ , à l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion (Fig. II.5a) [Jaub04]. Le coefficient de transfert  $\alpha$  peut être déterminé à partir de la valeur de la pente anodique ou cathodique.

Pour les réactions contrôlées par la diffusion, la loi de Tafel est satisfaisante pour de faibles surtensions. Pour des surtensions élevées le flux de diffusion fixe l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est l'étape limitante avec

une cinétique de diffusion. Dans ce cas,  $i_{corr}$  est déterminé à partir de la branche cathodique avec  $i_{corr} = i_{lim,O_2}$  (Fig. II.5b).

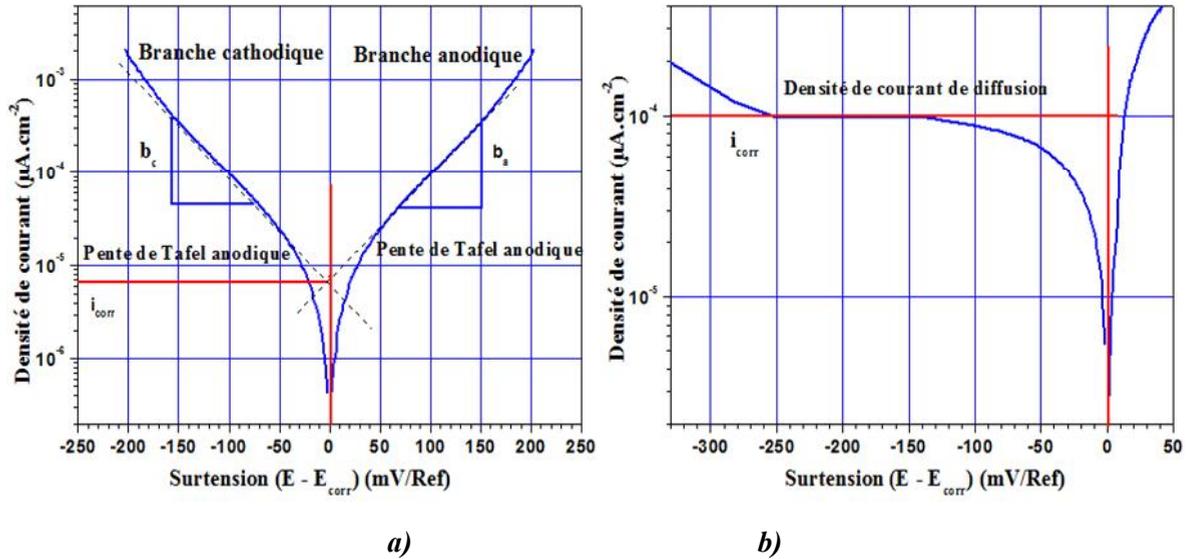


Figure. II.5. Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.

- **Mesure du courant galvanique par la méthode du potentiel mixte**

En plus du courant de corrosion d'un matériau, on peut aussi obtenir le courant galvanique à partir des tracés  $\log(I) = f(E)$  relatifs à deux métaux différents, en superposant la courbe anodique correspondant à l'anode du couple (alliage d'aluminium) et la courbe cathodique correspondant à la cathode (l'acier). La densité de courant de couplage,  $I_g$ , et le potentiel mixte du couple galvanique,  $E_g$ , sont obtenus à l'intersection des pentes de Tafel anodique et cathodique (Fig. II.6), en accord avec la théorie du potentiel mixte (TPM) [Wagn51].

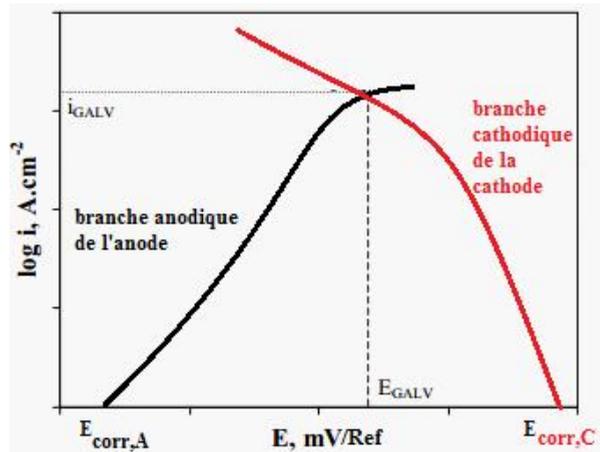


Figure II.6 : Superposition des branches anodique de l'anode et cathodique de la cathode, pour déterminer le courant galvanique.

## d) Tracés des courbes d'Evans

L'extrapolation des droites de Tafel produit le diagramme d'Evans. Le diagramme d'Evans permet de déterminer la densité de courant de couplage galvanique,  $i_g$ , qui devrait avoir lieu au potentiel de couplage,  $E_g$  (potentiel mixte). Cette méthode consiste à réaliser une voltamétrie linéaire  $E = f(I)$ . Pour réaliser correctement l'expérience, un système à trois électrodes est utilisé: électrode de référence, une contre électrode et une électrode de travail.

On peut prévoir les phénomènes dans une pile galvanique en faisant appel aux diagrammes d'Evans en portant en fonction du log de l'intensité la valeur du potentiel appliqué. Le balayage en courant est réalisé en choisissant un pas de courant. Le potentiel de l'électrode de travail (l'axe Y1) et le potentiel de l'électrode auxiliaire (l'axe Y2), mesurés par rapport à la même référence, sont affichés en fonction du courant total (l'axe X) (Fig. II.7a).

$$E = E_{corr,c} - E_{corr,a} = V_c - V_a + RI \quad (\text{II.6})$$

Lorsque  $I$  augmente,  $R$  diminue jusqu'à zéro et  $E_c - E_a = 0$ : la mesure s'arrête lorsque les potentiels de l'anode (travail) et de la cathode (auxiliaire) deviennent égaux au potentiel mixte (potentiel de couplage:  $E_g$ ) et le courant atteint le maximum et dit courant de couplage galvanique, qui sont à l'intersection des courbes de polarisation de l'anode et de la cathode. [Mepl04, Zhan11]

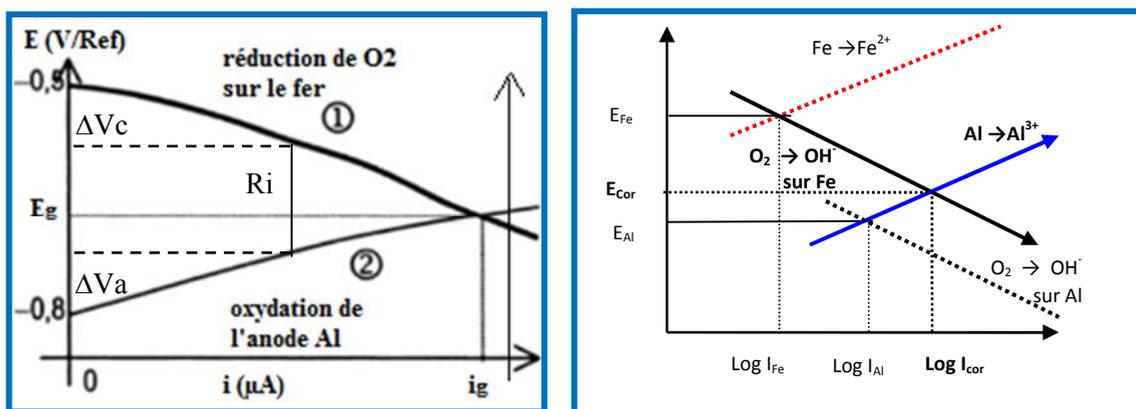
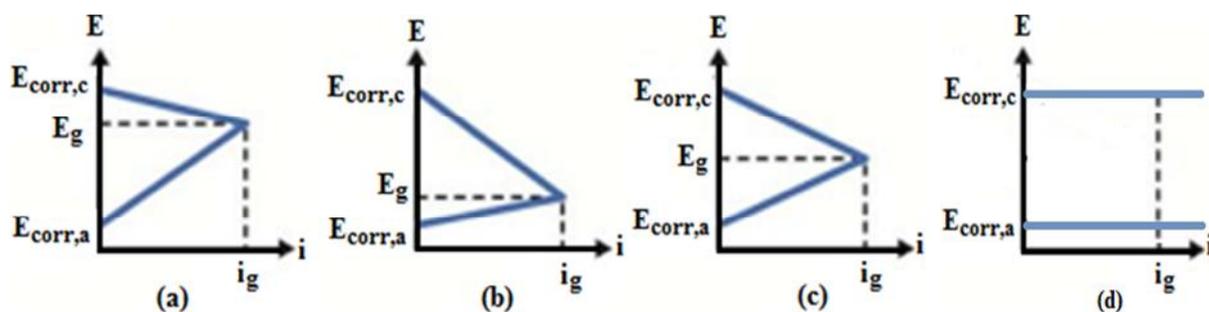


Figure II.7 : Diagramme d'Evans a) expérimental et b) théorique.

Pour un milieu suffisamment conducteur, le diagramme d'Evans définit le point de fonctionnement du couple bimétallique comme le point d'intersection des courbes courant-potential des deux électrodes. Le potentiel de couplage  $E_g$  et le courant de couplage  $i_g$  sont les coordonnées de ce point [Sorr12].

Les valeurs des pentes déterminent qu'elle réaction contrôle la vitesse de corrosion. Le diagramme d'Evans présente différents modes, correspondant aux situations suivantes [Amir10], [Krug01], [Zhan11] :

- **Contrôle anodique** : la cathode est facilement polarisée et son potentiel varie peu contrairement à l'anode qui se corrode faiblement (Fig. II.8a). C'est le cas du couplage aluminium-acier inox.
- **Contrôle cathodique** : c'est le cas contraire où la cathode est difficilement polarisée et l'anode corrode davantage (Fig. II.8b). C'est le cas du couplage aluminium-acier doux.
- **Contrôle mixte** : Contribution des réactions anodique et cathodique (Fig. II.8c).
- **Control résistif** : si aucune électrode n'est polarisée et que le courant qui circule entre les deux électrodes est contrôlé par la résistivité du trajet parcouru (la solution entre les deux électrodes) (Fig. II.8d).



**Figure II.8** : Schéma des courbes de polarisation anodiques et cathodiques pour différents modes de contrôle : **a)** contrôle anodique, **b)** contrôle cathodique, **c)** contrôle mixte des deux réactions anodique et cathodique.  $E_{0,a}$  et  $E_{0,c}$  sont les potentiels d'équilibre anodique et cathodique, **d)** Control résistif [Krug01]

### II.2.2.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le tracé des courbes de polarisation est limité par la mesure de la réaction la plus lente. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire (non-stationnaire) permettant de séparer les différents processus électrochimique et de déterminer leurs paramètres cinétiques (courant de corrosion, capacité de double couche  $C_{dc}$ , résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , résistance de la solution  $R_s$ , ... etc.).

**a) principe**

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire (le plus souvent un signal alternatif de faible amplitude) du système étudié dans une large gamme de fréquences et d'étudier la réponse du système électrochimique. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la (Fig. II.9.), afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [Gabr91].

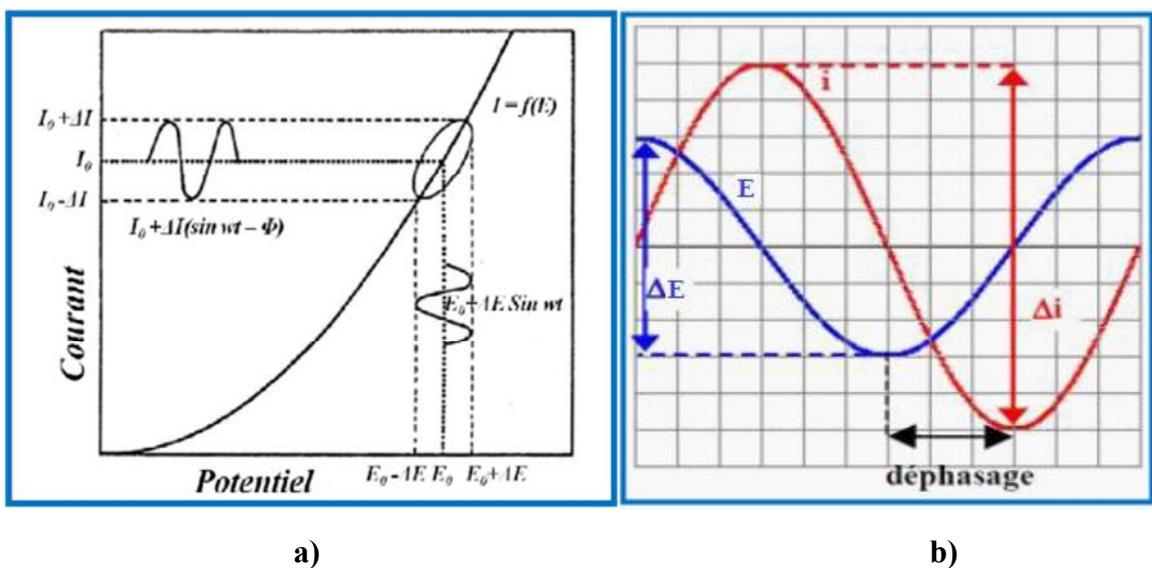
L'impédancemétrie repose sur la modulation sinusoïdale du potentiel ( $\Delta E(\omega)$  ou  $\Delta u(\omega)$ ) à une fréquence donnée à un point de fonctionnement stationnaire autour d'un potentiel d'équilibre du système électrochimique ( $E_{lib}$ ) à un potentiel choisi  $E_0$ . Le potentiel imposé à l'électrode est égal à :

$$E(t) = E + \Delta E \quad \text{avec} \quad \Delta E = |\Delta E| e^{j\omega t} \quad (II.7)$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  à la même fréquence que le signal d'entrée avec une composante continue  $I_0$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad \text{avec} \quad \Delta I = |\Delta I| e^{j(\omega t - \Phi)} \quad (II.8)$$

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



**Figure II.9:** a) Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [Gabr91], b) tension alternative imposée et réponse du système.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \Phi)}} = |Z| e^{j\Phi} = |Z| \cos \Phi + j |Z| \sin \Phi \quad (\text{II.9})$$

$$\text{avec } Z_{Re} = |Z| \cos \Phi \quad \text{et} \quad Z_{Im} = |Z| \sin \Phi \quad (\text{II.10})$$

$j = \sqrt{-1}$ ,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_{im}$  la partie imaginaire en Ohm.

$Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad \text{en coordonnées polaires} \quad \text{Plan de Bode} \quad (\text{II.11})$$

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega) \quad \text{en coordonnées cartésienne} \quad \text{Plan de Nyquist} \quad (\text{II.12})$$

$$|Z| : \text{ le module de l'impédance : } \quad |Z|^2 = Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2 \quad (\text{II.13})$$

$$\Phi : \text{ le déphasage : } \quad \Phi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_r} = \text{Arctan} \frac{Z_{im}}{Z_r} \quad (\text{II.14})$$

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; par contre aux basses fréquences, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes (phénomènes de transport ou de diffusion) [Land93].

### b) Représentation des diagrammes d'impédance

Deux modes de représentations graphiques de la fonction de transfert ( $\omega$ ) en fonction de la fréquence,  $f$ , sont couramment utilisées :

#### - Diagramme de Bode :

Dans ce plan, la représentation est en coordonnées polaires (Fig. II.10a) :

$$\text{Le module : } \quad \log(|Z(\omega)|) = f(\log(f))$$

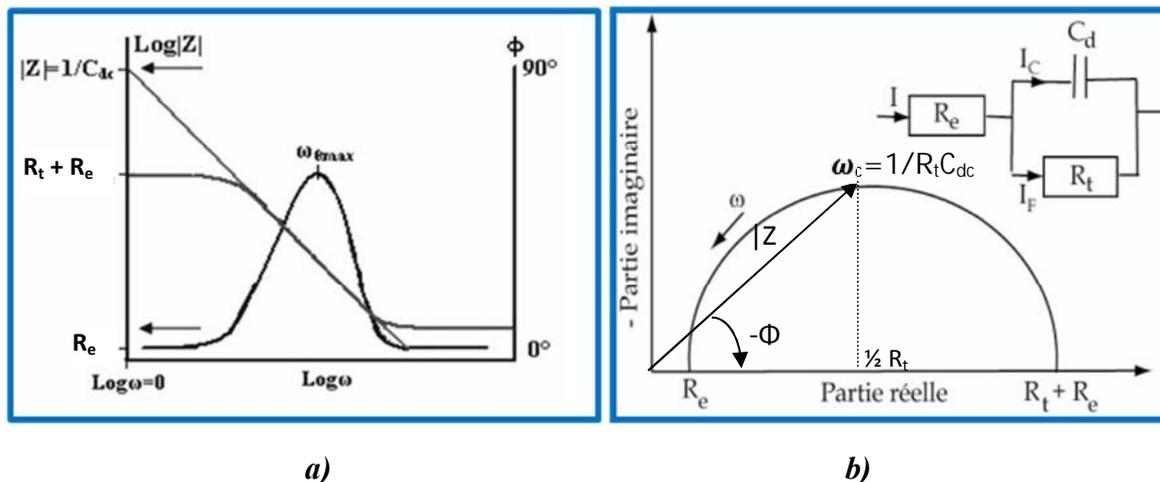
$$\text{Et le déphasage : } \quad \Phi = f(\log(f))$$

#### - Diagrammes de Nyquist :

La représentation dans le plan de Nyquist est en coordonnées cartésiennes (dans le plan complexe), en traçant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle :

$$-Z_{Im}(\omega) = f(Z_{Re}(\omega))$$

Le diagramme de Nyquist peut être représenté par un arc de demi-cercle (boucle capacitive) comme le montre la (Fig. II.10b).



**Figure II.10:** Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de **a)** Bode et **b)** Nyquist, dans le cas d'un processus de transfert de charge [Rahm05].

- La représentation dans le plan de Bode permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phases ainsi que les différentes constantes de temps. Elle est utilisable lorsque les informations recherchées à hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist.
  - La représentation de Nyquist, est utilisée pour identifier les phénomènes se déroulant à l'interface électrode/solution.
- ⇒ Ces deux modes de représentation donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires.

### c) Détermination de $R_e$ , $R_p$ et $R_t$

Sur le diagramme de Nyquist,

- lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $f \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance correspond à la résistance de l'électrolyte,  $R_e$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ):

$$R_e = \lim_{f \rightarrow \infty} (Z_{Re}(f)) \quad \text{(II.15)}$$

- La résistance de polarisation,  $R_p$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), correspond à la limite basses fréquence de la partie réelle de l'impédance :

$$R_p = \lim_{f \rightarrow 0} (Z_{Re}(f)) \quad (\text{II.16})$$

- La résistance de transfert de charges,  $R_t$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), est, quant à elle, traversée par le courant faradique, est déterminée à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels [Tsur78], ce qui constitue le diamètre de la boucle :
 
$$R_t = R_p - R_e \quad (\text{II.17})$$

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

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t \omega_c} \quad (\text{II.18})$$

#### d) Circuit équivalent

La technique d'impédance permet d'assimiler le comportement d'un système électrochimique à celui d'un circuit électrique. L'utilisation des grandeurs électriques facilite l'étude cinétique qui permet de disséquer les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps) [Elen05]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. Un circuit équivalent est composé d'éléments simples : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (lié aux phénomènes de diffusion) [Gast02, Mend03], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques.

#### - Circuit simple de Randles : R(R//C)

L'interface métal/électrolyte, dans le cas d'un transfert de charge [Lart07], est modélisée par le circuit de Randles (Fig. II.11), composé de la résistance de l'électrolyte,  $R_e$ , en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$  qui est en parallèle avec la capacité de double couche  $C_{dc}$ .

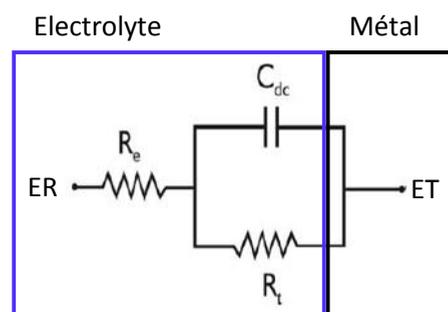
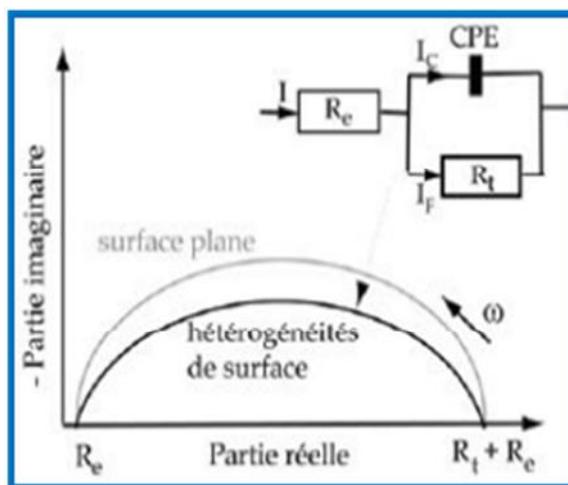


Figure II.11 : Circuit électrique équivalent de Randles.

- **Circuit de Randles dans le cas de surface hétérogène : R(R//CPE)**

Les diagrammes d'impédance électrochimique présentent souvent une dispersion en fréquence (aplatissement des boucles en Fig. II.12) habituellement décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée par une pseudo-capacité en termes de CPE (Constant Phase Element) qui permet d'ajuster les déviations par rapport à un comportement capacitif idéal.

L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) et est associée à l'exposant  $n$ , de valeur comprise entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode  $\log|Z| = f(\log f)$ . Le CPE correspond à une résistance si  $n = 0$ , une capacité pure si  $n = 1$ , l'impédance de diffusion de Warburg si  $n = 0.5$  [Cote09].



**Figure II.12 :** Représentation du diagramme d'impédance dans le cas d'un processus de transfert de charge. [Rahm05]

- **Détermination de  $C_{dc}$  à partir du CPE**

$C_{dc}$  est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE) dont l'impédance d'un tel élément est donnée par  $Z_{CPE}$  est décrit par l'expression suivante [Huko02] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (\text{II.19})$$

avec,  $Q$  : est un facteur de proportionnalité,  $n$  : est le déphasage.

Les valeurs de  $C_{dc}$  ont été calculées à partir du paramètre  $Q$  du CPE selon la formule de Brug [Brug84] :

$$C_{dc} = \left| Q_{dc} (R_s^{-1} + R_{tc}^{-1})^{n-1} \right|^{1/n} \quad (\text{II.20})$$

- Dans le cas de l'adsorption

En présence d'adsorption d'un réactif ou de produits de corrosion à la surface de l'électrode on observe l'apparition d'une boucle inductive aux basses fréquences, représentée par l'élément inductance, L (H) (Fig. II.13).

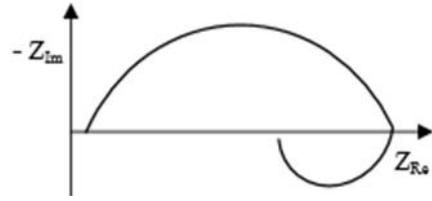


Figure II.13 : Diagramme d'impédance dans le cas d'une adsorption.

- Dans le cas d'un transfert de charge associé à la diffusion :

L'impédance faradique est constituée d'une résistance de transfert de charge et d'une résistance de diffusion, représentée par deux boucles capacitives dans le plan de Nyquist. La première boucle correspond au couplage RC, permet la détermination de  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C_{dc}$ . [Diar96]

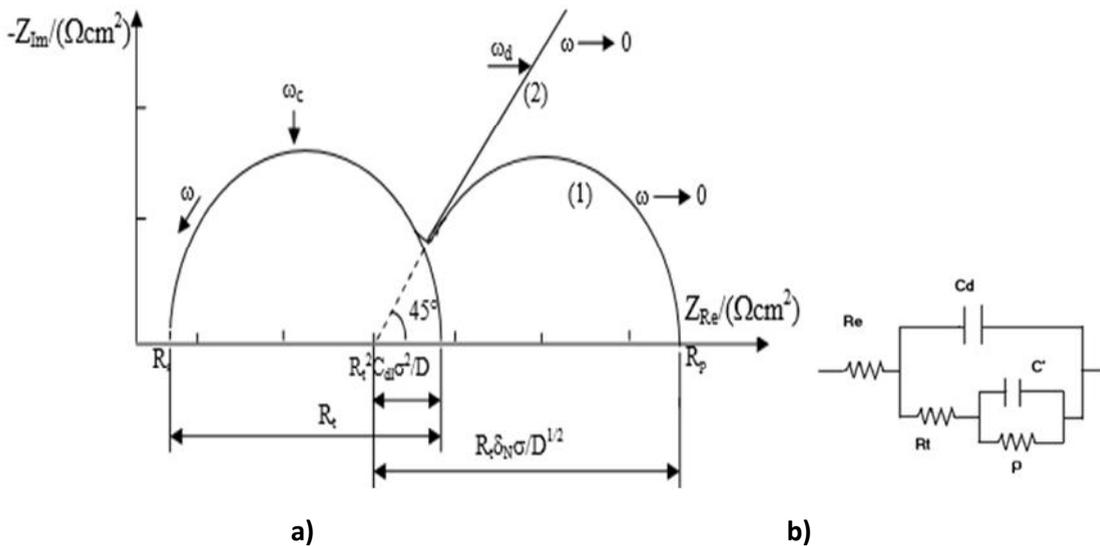


Figure II.14 : Schéma de la représentation de Nyquist de l'impédance en présence de diffusion : boucle capacitive de transfert de charge + boucle capacitive de diffusion (courbe 1 : couche de diffusion d'épaisseur finie) ou droite de Warburg (courbe 2 : diffusion naturelle).  $\delta$  : épaisseur de diffusion ;  $\sigma$  : coefficient de Warburg en  $\Omega s^{-1/2}$

[Mous14]

Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [Boun93]. Cependant, il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution

[Boun93, Mekk04]. Pour que le circuit électrique soit utile, il faut que les différents éléments aient une signification physique, et puissent être associés à des processus élémentaires.

#### - Détermination des paramètres d'impédance

Une correction de la chute ohmique (bien que négligeable puisque le milieu est très conducteur) a été effectuée en retranchant la résistance de la solution,  $R_s$ , des valeurs de la composante  $Z_{Réelle}$  de l'impédance :

$$Z_{corrigée} = Z_{Réelle} - R_s \quad (\text{II.21})$$

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{Réelle} \quad (\text{II.22})$$

#### e) Calculs graphiques

Pour vérifier les valeurs obtenues par la simulation utilisant le circuit proposé, les paramètres  $n$  et  $Q$  ont été calculés par la méthode d'Orazem et coll. [Oraz06].

Premièrement, la pente du tracé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique ( $\text{Log}(|Z''|) = f(\text{Log}(f))$ ) dans est égale à  $-n$  selon l'équation :

$$n = \left| \frac{d \log |Z''|}{d \log f} \right| \quad (\text{II.23})$$

Ainsi, la valeur du paramètre  $n$  est obtenue sans avoir recours à l'utilisation d'un circuit électrique équivalent.

Ensuite, pour chaque fréquence, une capacité effective,  $Q_{eff}$ , est calculée avec l'équation:

$$Q_{eff} = \frac{-\sin(n\pi/2)}{|Z_{Im}|(2\pi f)^n} \quad (\text{II.24})$$

Le tracé de  $Q$  en fonction de la fréquence,  $f$ , sur une échelle logarithmique ( $\text{Log}(Q) = f(\text{Log}(f))$ ). L'asymptote de cette représentation donne la valeur correcte du coefficient  $Q$  de la CPE.

### II.2.3 Evaluation de la protection cathodique

Pour évaluer la protection de l'acier par les anodes d'aluminium, des calculs de l'efficacité de l'anode ainsi que celle de l'acier ont été effectués et cela par des mesures du courant et de la masse permettent de calculer les quantités suivantes :

#### a) Capacité de courant théorique ( $CC_{th}$ ) :

$CC_{th}$  c'est la quantité de charge électrique totale que peut produire la dissolution d'une unité de masse (1 kg) de l'anode (unité en A\*h/Kg).

#### Exemple : Pour un couplage galvanique : zinc – acier

$$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol} ; 1F = 96500 \text{ C.} \quad \text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}\text{aq} + 2e^-.$$

On prend comme base 1 kg de métal :  $m = 1000 \text{ g}$ .

Nombre de mole:  $n_{\text{Zn}} = m/M = 1000/65,4 = 15,29 \text{ mol}$ .

Quantité de matière d'électrons :  $2n_{\text{Zn}} = 2 * 15,29 = 30,58 \text{ mol}$ .

Quantité d'électricité  $Q_{\text{Zn}} = 2n_{\text{Zn}} F = 30,58 * 96500 = 2,95 \cdot 10^6 \text{ C}$ .

Conversion : on a  $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$  donc  $Q_{\text{Zn}} = 2,95 \cdot 10^6 / 3600 = 820 \text{ Ah}$ .

D'où  $CC_{th,\text{Zn}} = 820 \text{ Ah/kg}$

#### Cas général pour 1 kg d'un métal M :

$$CC_{th,M} = n * m_M * F / M * 3600 = n * 1000 * 96500 / M * 3600 = 26,806 \cdot 10^3 / (M/n)$$

$$\text{D'où} \quad CC_{th,M} = \frac{26806}{(M/n)} \quad (\text{II.25})$$

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

$$\text{Pour Al :} \quad CC_{th,\text{Al}} = 26,806 \cdot 10^3 / (27/3) = 2978,44 \text{ Ah/kg}$$

$$\text{Pour Mg :} \quad CC_{th,\text{Mg}} = 26,806 \cdot 10^3 / (24,3/2) = 2206,25 \text{ Ah/kg}$$

$$\text{Pour Sn :} \quad CC_{th,\text{Sn}} = 26,806 \cdot 10^3 / (118,7/2) = 451,66 \text{ Ah/kg}$$

$$\text{Pour un alliage :} \quad CC_{th} = \frac{\sum X_i \times Q_i}{100} \quad (\text{II.26})$$

Avec,  $X_i$  : fraction massique en % de l'élément  $i$  dans l'alliage ;  $Q_i$  : Capacité théorique de l'élément  $i$ .

Exemple : pour  $CC_{th} (Al-5\% Zn) = 0.95 CC_{th,Al} + 0.05 CC_{th,Zn} = 2870.52 \text{ Ah/kg}$ .

### b) Capacité en courant expérimentale ( $CC_A$ )

Pour le couplage anode – cathode, la mesure expérimentale de l'intensité  $I_g$  du courant galvanique débité par la pile, puis la détermination de la perte de masse  $m_A$  de l'anode au bout d'une durée  $t$ , permettent de calculer la capacité en courant de l'anode ( $CC_A$ ) expérimentale, à partir de la relation entre la  $CC_A$  et les grandeurs  $I_g$ ,  $m_A$  et  $t$ .

$$CC_A = \frac{I_g \cdot t}{m_i - m_f} \quad (\text{II.27})$$

$CC_A$  s'exprime en  $\text{Ah kg}^{-1}$ ,  $I$  : courant (A),  $t$  : temps (heures),  $m_i$  et  $m_f$  : masses initial et final en kg de l'anode [Muaz11].

La quantité de charge ( $Q = It$ ) peut être mesurée par un coulomètre (en cuivre) placée en série avec la cellule électrochimique [Zhan14].

Dans le cas où  $I$  varie avec le temps, la capacité de charge,  $Q$ , est l'aire sous la courbe  $I-t$ , déterminée à partir de l'intégrale :

$$Q = \int_0^t I dt \quad (\text{II.28})$$

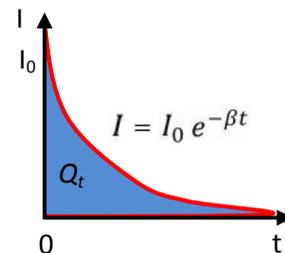


Figure II.15 : Variation  $I-t$  et détermination de la capacité  $Q$ .

### c) Efficacité :

L'efficacité de l'anode sacrificielle est égale au rapport de la capacité de courant réelle (expérimentale) et la capacité de courant théorique multiplié par 100.

$$Ef_A(\%) = \frac{CC_A}{CC_{th}} \times 100 \quad (\text{II.29})$$

Cette efficacité peut être exprimée en fonction du temps (lorsque  $I$  est fonction du temps) par :

$$Ef_A(\%) = \frac{I_g t}{26806 \cdot m_A \cdot X_i n_i / M_i} \quad (\text{II.30})$$

L'efficacité de protection (de l'acier) est calculée selon la loi suivante :

$$Ef_P(\%) = \frac{m_{i,C}}{m_{f,C}} \times 100 \quad (\text{II.31})$$

Avec,  $m_{i,C}$  et  $m_{f,C}$  : sont les masses initial et final de la cathode (l'acier) [Muaz11].

- **Courant nécessaire pour assurer la protection d'une structure**

$$I_T = S_{structure} \cdot i_p \quad (\text{II.32})$$

$I_T$  : courant de protection de la structure ;  $S_{structure}$  : surface à protéger ( $m^2$ ) ;  $i_p$  : la densité de courant de protection ( $A \cdot m^{-2}$ ).

- **Durée de la protection :**

$$t_p (h) = \frac{CC_A (Ah/kg)}{I_T (A)} \quad (\text{II.33})$$

- **Masse de l'anode** à fixer sur l'objet à protéger pour assurer une protection durant une année ( $t = 1 \text{ an}$ ) :

$$m_{anode} (kg/an) = 8760 \frac{I_T (A)}{CC_{th} (Ah/kg)} \quad (\text{II.34})$$

- **Masse d'anode nécessaire :  $m_A$**

La masse (en kg) d'anode nécessaire peut être calculée par la loi suivante :

$$m_A = 8760 \frac{I_T \times t}{\mu \times CC_A} \quad (\text{II.35})$$

Avec,  $I_T$  : courant de protection de la structure ;  $t$  : durée de vie en années, avec 8760 nombre d'heure dans l'année ( $365 \text{ j} \cdot 24 \text{ h}$ ) ;  $\mu$  : facteur d'utilisation de l'anode (0,8-0,85 [Muaz11] ou 0,9 [Khad12] pour les anodes d'aluminium), on estime que l'anode doit être remplacée lorsqu'elle aura été consommée à 80-85%.

## II.2.4. Techniques physique de caractérisation microstructurale

### a) Microscopie optique

L'examen de l'état de la surface d'un échantillon avant et après les tests de corrosion, permet de voir le début du phénomène de corrosion, de mettre en évidence la morphologie de la corrosion et l'apparition de piqûres, par un microscope optique (MO) de marque OPTIKA T3.15A. Suivant le grandissement de l'optique choisi (de 50 à 1000 fois), la granulométrie et les défauts structuraux sont observés à faible et moyen grandissement, la morphologie et la texture des précipités et secondes phases sont révélées à fort grandissement. Les images ont été traitées avec le logiciel d'analyse d'images Optika vision lite 2.1. (Fig. II.16).



**Figure II.16 :** *Le Microscope Optique utilisé pour photographier la surface des échantillons (laboratoire LPCM).*

### b) Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse et d'observation fine de l'état de surface des échantillons la plus puissante et la plus utilisée à l'échelle microscopique. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon (matériau conducteur) par des électrons produits par une cathode et la détection de signaux (électrons secondaires et rétrodiffusés) provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. L'association avec un microanalyseur permet la détection des rayons X (mode EDS : X Energy Dispersive Spectroscopy).

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage permettent d'obtenir des d'information sur les échantillons étudiés:

- ❖ **Leur morphologie**, par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie.

Ces observations ont été effectuées à l'aide d'un MEB dont dispose l'université de Tizi-Ouzou, de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène.



**Figure II.17 :** Photographie du microscope électronique à balayage utilisé (laboratoire LPCM).

## II.3. Modes opératoires

### II.3.1. Mesure du potentiel libre

Cette mesure permet au potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , de l'électrode de travail de l'acier ou des anodes immergés dans la solution de NaCl à 3% en poids, d'atteindre l'état stationnaire et de fixer le domaine de polarisation potentiodynamique. Dans ce cas les mesures ont été effectuée par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé, durant 24 h d'immersion.

### II.3.2. Mesure de polarisation

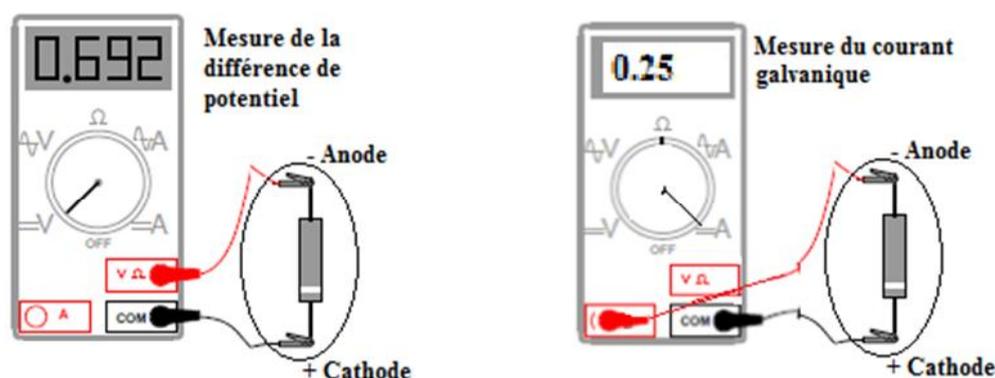
Pour obtenir le régime stationnaire, les courbes de polarisation ont été tracées avec le montage à trois électrode (ET, CE en Pt et REF : Ag-AgCl) à faible vitesse de balayage (1

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), en balayant du domaine cathodique vers le domaine anodique après un maintien de l'électrode à son potentiel libre pendant 24 h.

### II.3.3. Mesure en couplage galvanique

#### a) Mesure du potentiel galvanique ( $E_g$ )

Dans ce travail, la mesure du potentiel galvanique,  $E_g$ , est effectuée en reliant électriquement les deux électrodes, l'acier au carbone et l'alliage d'aluminium entre elles pour une longue immersion (1 mois). La lecture de la valeur du potentiel de couplage est effectuée en reliant le couple aux bornes électrode de travail et auxiliaire du potentiostat et l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl à la borne électrode de référence. Comme cela peut se faire aussi avec un millivoltmètre (multimètre de type DIGITAL MULTIMETER Model DT9205A) et une électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé.



**Figure II.18 :** Mesure du courant et du potentiel galvanique avec un multimètre.

#### b) Mesure du courant galvanique ( $i_g$ )

Cette mesure a été réalisée en utilisant un montage à deux électrodes (montage en ZRA) l'anode étant l'électrode de travail et l'acier la contre électrode. Ces essais ont été effectués durant deux temps de couplage : 24 h et un mois.

#### c) Tracés des courbes d'Evans

Ce tracé a été réalisé avec un système à trois électrodes : électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé, une contre électrode (l'acier) et une électrode de travail (alliage d'aluminium). Le balayage en courant a été effectué avec un pas de courant de  $1,01\mu\text{A}$  et une vitesse de balayage lente de  $3\text{ mV}/\text{min}$ . A la fin du tracé on obtient la valeur du potentiel de couplage et le courant de couplage.

### II.3.4. Mesure d'impédance électrochimique

La technique d'impédance électrochimique (**EIS**) a été appliquée selon une configuration à trois électrodes : l'électrode de travail (l'acier ou l'anode), une électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé, une contre électrode en platine, reliées à un potentiostat/galvanostat de marque **AUTOLAB PGSTAT30** équipé d'un logiciel **FRA**.

La réponse du système (anode ou acier) a été examinée dans une gamme de fréquences de **100 KHz** à **10 mHz**. Le balayage depuis les hautes fréquences vers les basses a été effectué après un mois de stabilisation au potentiel à circuit ouvert en imposant  $E_{sta}$  avec une amplitude de **10 mV**. L'exploitation des diagrammes et la simulation par des circuits équivalents pour déterminer les paramètres ont été réalisées par le logiciel FRA de l'AUTOLAB.

### II.3.5. Mesure de la perte de masse

Les mesures de la perte de poids ont été effectuées après un mois d'immersion, dans la solution NaCl à 3% en poids. Pour déterminer correctement la perte de masse, les échantillons ont été brossés puis placés dans une solution de décapage (solution de **Clarke** pour l'acier (Tabl. II.2), pendant une minute et demi afin d'éliminer la totalité des produits de corrosion, selon le test ASTM G1-90 [**ASTM90**], et la solution d'acide orthophosphorique (**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**) pour les alliages d'aluminium. Avant de faire la pesée, les échantillons sont rincés puis séchés à l'air chaud ensuite à l'étuve et pesés avec une balance analytique de type DENVER Instrument (précision  $10^{-4}$  g).

*Chapitre III :*  
*Résultats et Discussions*

---

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de l'étude de la corrosion de l'acier dans une solution à 3% en poids de NaCl, ainsi que l'évaluation de sa protection au moyen d'anodes sacrificielles à base d'aluminium. Dans un premier temps nous avons effectué le couplage galvanique pour 24 h par la suite pendant un mois. L'analyse morphologique de l'état de surface des échantillons a été effectuée au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB).

### III.1. Etude Electrochimique

#### III.1.1. Couplage galvanique anodes /aciers pendant 24 h

##### a) Suivi du potentiel de couplage en fonction du temps

La figure III.1 présente les variations du potentiel des échantillons acier et aluminium durant 24 heures d'immersion dans NaCl à 3% en poids, lorsqu'ils sont seuls (corrosion libre) et lors de leur couplage galvanique (protection cathodique de l'acier par Al). Le potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , de l'échantillon d'acier diminue rapidement dans les premières heures et se stabilise à **-0.62 V/Ag-AgCl** au bout de 5 heures. Cette allure indique une dissolution spontanée de l'échantillon. Quant à l'aluminium, son potentiel libre augmente rapidement dans les premières minutes ce qui indique la formation d'une couche de passivation protectrice avant de se stabiliser rapidement à une valeur plus électronégatif, **-0.782 V/Ag-AgCl** que celle de l'acier avec une différence de 100 mV, d'où son rôle d'anode lors de sa connexion électrique à l'acier. Lorsque les deux échantillons sont couplés électriquement, le potentiel galvanique du couple Al-Acier présente des valeurs intermédiaires entre les deux valeurs  $E_{\text{corr}}$  des deux échantillons.

Les fluctuations observées sont à l'origine de la corrosion par piqûration par les ions chlorures.

Les valeurs relevées après 24 h sont regroupées dans le tableau III.1.

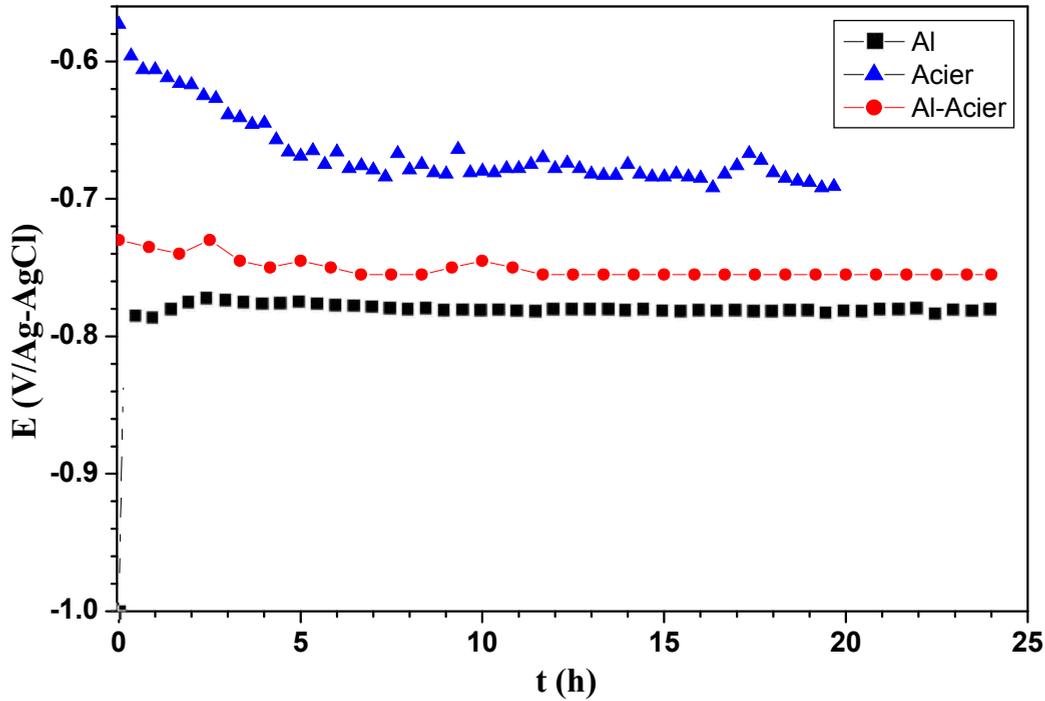


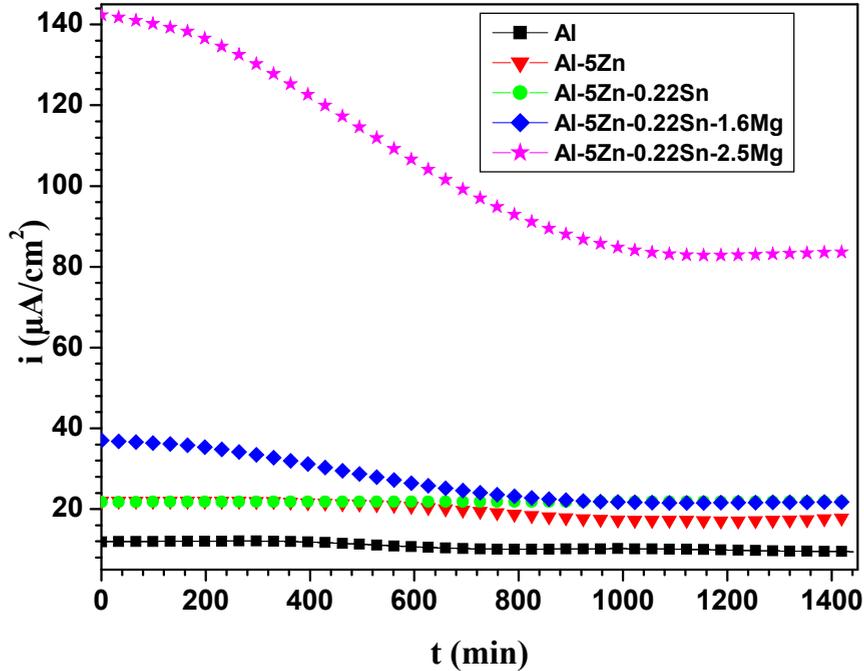
Figure III.1 : Evolution du potentiel de corrosion et du potentiel galvanique de Al et de l'acier durant 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

Echantillon	$E_{corr}$ (V/Ag-AgCl)	$E_g$ (V/Ag-AgCl)
Al	-0.782	- 0.755
Acier	-0.690	

Tableau III.1 : Valeurs du potentiel de corrosion et du potentiel galvanique de Al et de l'acier après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

**b) Suivi du courant de couplage en fonction du temps**

La figure III.2 présente la variation temporelle du courant galvanique,  $i_g$ , des cinq anodes d'aluminium et ses alliages en couplage galvanique avec l'acier, pendant 24 h d'immersion dans une solution à 3% en poids de NaCl en utilisant le potentiostat en ZRA. Les valeurs relevées sont regroupées dans le tableau III.2.



**Figure III.2 :** Evolution du courant galvanique des différents couples anodes/acier durant 24 h d'immersion dans NaCl 3%.

- ✓ On observe une faible variation du courant de couplage dans les premières heures, pour les couples **Al/acier** et **Al-5%Zn/acier**. Au bout de 13 h de couplage,  $i_g$  se stabilise à  $9.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $17.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivement.
- ✓ On note pour le couple **Al-5%Zn-0.22%Sn/Acier** une valeur constante dès l'immersion et pour **Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg/Acier** les valeurs de  $i_g$  diminuent dans les premières 10 heures et se stabilise à une valeur très proches de celle de Al-5% Zn-0.22% Sn/Acier.
- ✓ Par contre, les valeurs de  $i_g$  du couple **Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg/Acier** sont les plus élevées et évoluent rapidement vers des valeurs faibles qui se stabilise à  $83.62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; valeur qui reste toujours supérieure à celle des autres anodes.

	Couple	$i_g(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_g(\text{mV}/\text{Ag}-\text{AgCl})$
1	<i>Al / Acier</i>	9.55	- 0.755
2	<i>Al-5Zn / Acier</i>	17.25	--
3	<i>Al-5Zn-0.22Sn- / Acier</i>	21.81	--
4	<i>Al-5Zn-0.22Sn-1.6Mg / Acier</i>	21.72	--
5	<i>Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg / Acier</i>	83.62	--

**Tableau III.2 :** Valeurs du courant galvanique des différents couples étudiés obtenu après 24 h de couplage dans NaCl à 3% en poids.

A la lumière de ces résultats, le courant galvanique, régit par les anodes sacrificielles étudiées, peut être classé dans l'ordre croissant suivant :

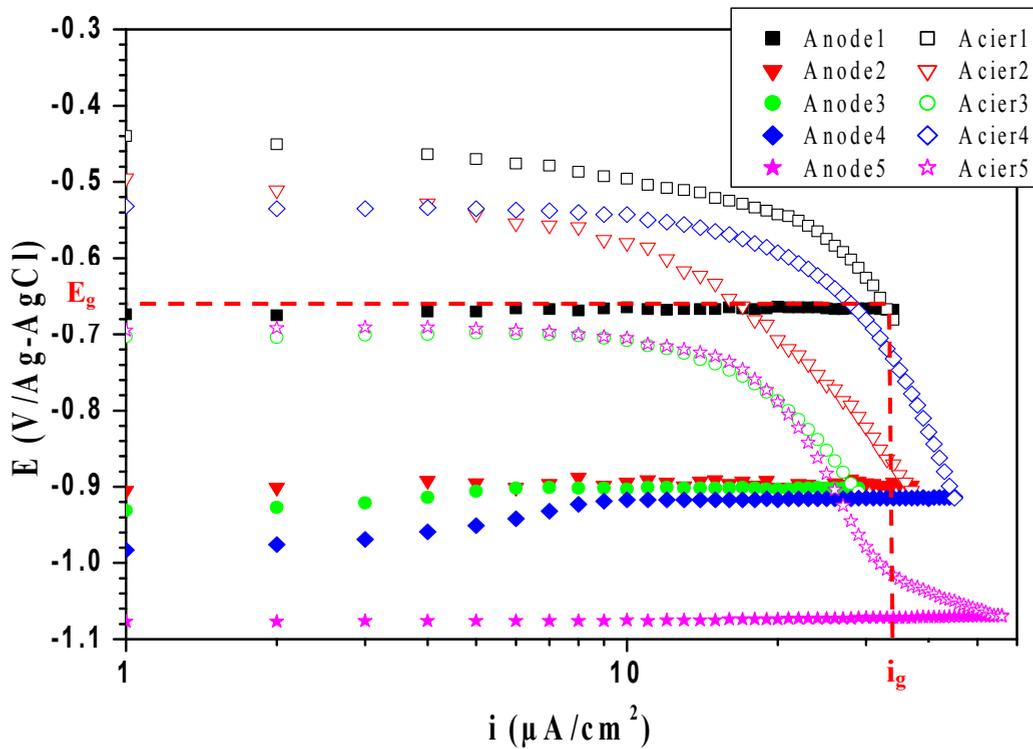
$$Al < Al5Zn < Al5Zn0.22Sn < Al5Zn0.22Sn1.6Mg < Al5Zn0.22Sn2.5Mg$$

Sachant que plus la valeur de  $i_g$  est élevée plus l'anode est efficace, nous en déduisant que l'ajout de Mg à 2.5% est l'anode la plus efficace pour la protection cathodique de l'acier.

### c) Diagramme d'Evans

La figure III.3. Regroupe les tracés d'Evans des couples galvaniques anodes d'aluminium ou ses alliages avec l'acier, enregistrés après 24 h d'immersion dans NaCl à 3% en poids.

Le diagramme d'Evans permet de déterminer le courant et le potentiel galvanique ( $i_g$ ,  $E_g$ ) du couple. Ces deux paramètres correspondent au point d'intersection des deux courbes, cathodique de l'acier et anodique de l'anode. A ce point les potentiels des deux matériaux sont égaux à  $E_g$ . Par exemple pour le couple Al/acier, on observe au départ (avant polarisation) les deux matériaux ont des potentiels de corrosion différents ( $E_{\text{corr, Al}} = -0.676 \text{ V}/\text{Ag}-\text{AgCl}$  et  $E_{\text{corr, acier}} = -0.436 \text{ V}/\text{Ag}-\text{AgCl}$ ), l'acier étant plus positif que l'aluminium. Le potentiel de l'acier est ensuite fortement polarisé et son potentiel diminue rapidement pour se rapprocher du potentiel de l'aluminium. Ce dernier augmente légèrement pour atteindre l'acier au point d'intersection de potentiel  $-0.665 \text{ V}/\text{Ag}-\text{AgCl}$ . Cette allure indique un control cathodique du processus électrochimique (revoir Fig II.8). Ceci est expliqué par le fait que le milieu d'étude étant neutre, la réaction cathodique de réduction de l'oxygène contrôle alors le phénomène de corrosion galvanique, d'où une forte polarisation de la cathode.



**Figure : III.3 :** Diagrammes d'Evans des différents couples (anodes d'Al/acier) après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

Notons que la fonction de couplage est sous control cathodique pour les autres anodes (Fig. III.3), en accord avec les résultats de Lameche-Djehaba et coll. [Lame14] et de Zazoua et coll. [Zazo08]. Les valeurs de courants et de potentiels galvaniques obtenus sont reportées dans le tableau III.3.

- ✓ Les points d'intersections obtenus indiquent que l'ajout des éléments d'addition provoque un déplacement du potentiel galvanique du couple Al/acier vers des valeurs plus électronégatives indiquant que les alliages deviennent plus actifs dans le sens des ajouts de Zn, Sn et Mg.
- ✓ On note aussi que le courant galvanique augmente dans le même sens atteignant pour l'anode 5 la valeur la plus élevée indiquant une meilleure protection de l'acier.
- ⇒ Ses résultats confirment ceux obtenus avec la mesure directe par ZRA.

**Remarque :** Pour le couple **Al-5%Zn-0.22%Sn / Acier**, on note un faible courant galvanique par rapport aux deux couples **Al/Acier** et **Al-5%Zn / Acier**, alors qu'il devait être supérieur. Les mesures ont été refaites plusieurs fois et les résultats sont les mêmes. Ceci peut être dû au processus d'élaboration de cette anode.

La figure ci-dessous présente les portions cathodiques propres à l'acier couplé aux anodes tracé à partir des diagrammes d'Evans ci-dessus.

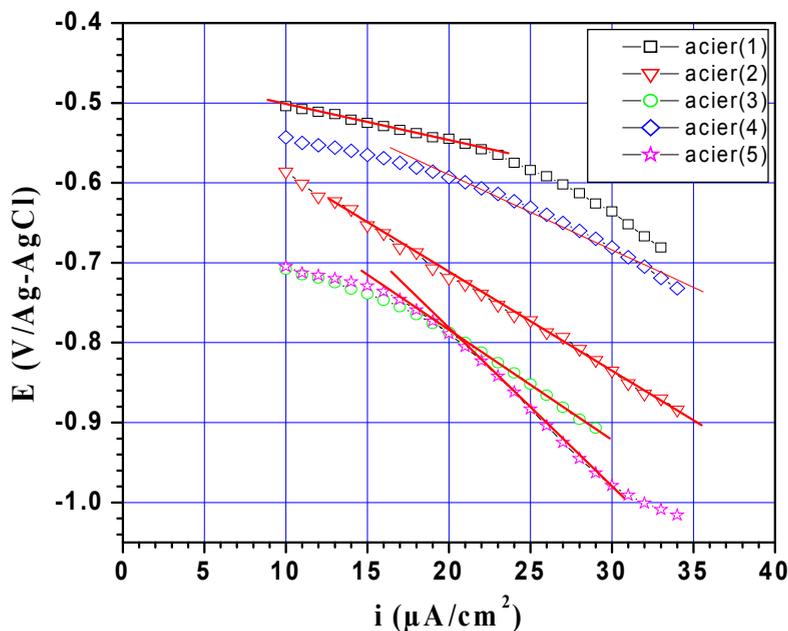


Figure III.4 : Branches cathodiques du diagramme d'Evans relative à l'acier.

- ✓ On note que la pente de la branche cathodique correspondant à l'acier couplé à l'aluminium est plus grande par rapport à celle de AlZn, ce résultat signifie que le binaire couplé à l'acier est plus actif, ce qui est en accord avec les résultats de Lameche-Djeghaba et coll. [Lame14] et Zazzoua et coll. [Zazo08]. Même chose pour les autres alliages, dont les pentes (tableau III.3) diminuent avec l'ajout des éléments d'addition (Sn et Mg), ce qui indique une augmentation de l'activité des alliages. Le suivant résume les résultats obtenus.

Couple	$i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_g$ (V/Ag-AgCl)	Pente de l'acier ( $\text{mV}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
<i>Al / Acier</i>	32.91	-0.665	-10
<i>Al-5Zn / Acier</i>	35.97	-0.894	-12
<i>Al-5Zn-0.22Sn / Acier</i>	28.47	-0.902	-13
<i>Al-5Zn-0.22Sn-1.6Mg / Acier</i>	44.95	-0.911	-15
<i>Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg / Acier</i>	53.83	-1.068	-17

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres obtenus à partir des diagrammes d'Evans pour les différents couples après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

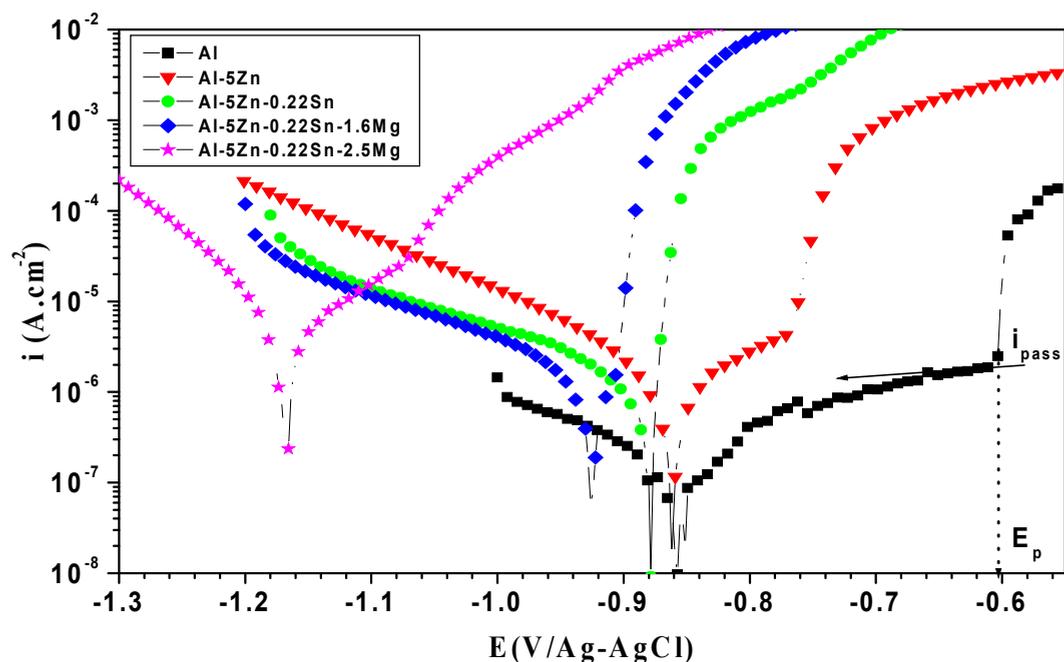
## d) Courbes de polarisation

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques. Ces courbes de polarisation obtenues en effectuant un balayage de potentiel de  $\pm 300$  mV autour du potentiel libre avec une vitesse de 1 mV/s, en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique.

La Figure III.5 ci-dessous, présente les courbes de polarisation globale de l'aluminium et de ses alliages lorsqu'ils sont en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids, enregistrées après 24 h d'immersion. Les paramètres électrochimiques extraits des courbes de la Fig. III.5, sont présentés dans le tableau III.4.

Si on considère les branches anodiques de ces courbes, on constate qu'elles se caractérisent par une zone de passivation suivie d'une augmentation brutale du courant anodique mettant en jeu le potentiel de rupture de passivation des anodes ( $E_p$ ). Les fluctuations du courant observé (surtout avec Al pur) illustrent le phénomène de corrosion par piqûre.

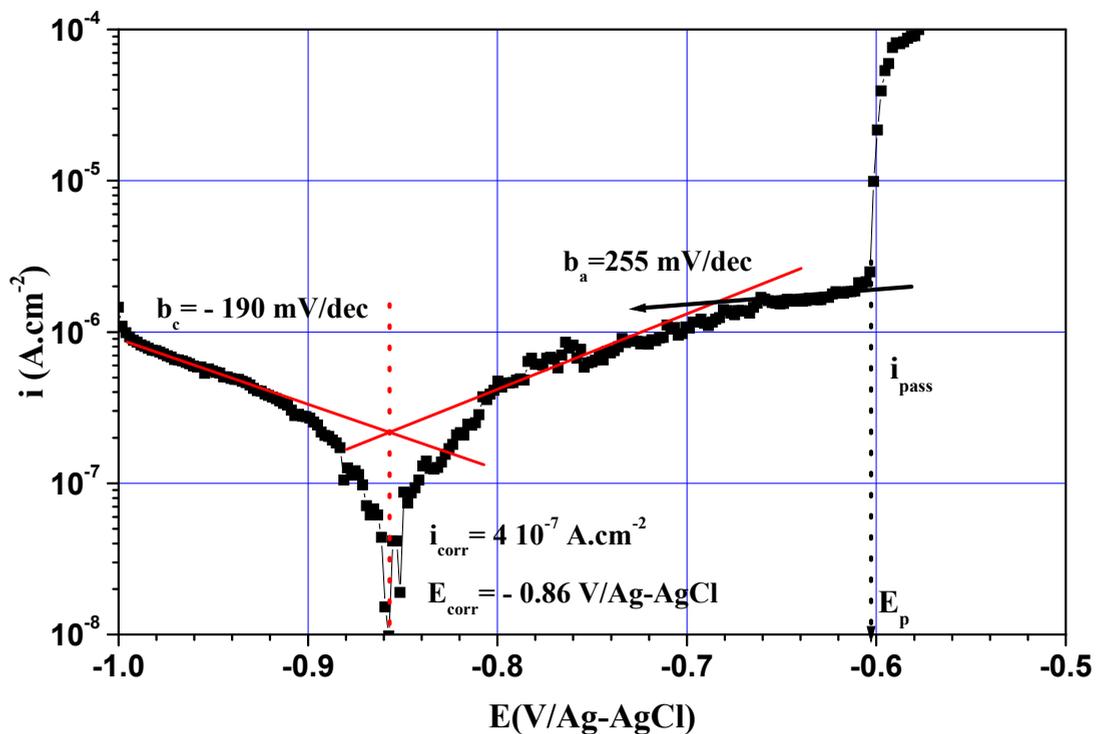
On note que l'ajout des éléments d'addition provoque le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs très électronégatives ce qui indique que les alliages deviennent actifs [Khiri14].



**Figure III.5 :** Courbes de polarisation de l'aluminium et de ces alliages obtenues après 24 h d'immersion dans NaCl à 3%.

De l'autre côté sur les branches cathodiques des courbes de polarisation, on peut observer une augmentation du courant cathodique avec l'ajout des éléments d'addition ce qui caractérise l'augmentation de la densité de courant de corrosion [Khir14], c.-à-d. la vitesse de corrosion.

La densité de courant de corrosion a été obtenue, en se basant sur la pente de Tafel cathodique, au point d'intersection de cette droite avec la verticale à  $E_{\text{corr}}$ . La Figure III.6 illustre un exemple de détermination de ces paramètres.



**Figure III.6 :** Détermination de la densité de courant de corrosion à partir du tracé des pentes de Tafel : cas de l'aluminium pur dans NaCl à 3% en poids.

Les droites de Tafel cathodiques et anodiques ont été obtenues graphiquement, dans le domaine de Tafel (cathodique  $-100\text{ mV}$  et anodique  $100\text{ mV}$ ) c.-à-d. loin de  $E_{\text{corr}}$ .

Le Tableau III.4 ci-dessous, regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées graphiquement à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues :

Anode	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (V/Ag-AgCl)	$ \Delta E_{corr} $ (V)	$i_{pass}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_p$ (V/Ag-AgCl)
Al	255	191	0.40	-0.858	0.186	1.29	-0.604
Al-5Zn	46	167	2.08	-0.862	0.190	4.51	-0.765
Al-5Zn-0.22Sn	109	233	2.29	-0.878	0.206	1271	-0.775
Al-5Zn-0.22Sn-1.6Mg	213	219	3.05	-0.925	0.253	1.59	-0.906
Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg	81	84	8.64	-1.165	0.493	13.40	-1.068
Acier seul	134	128	9.61	-0.672	--	--	--

**Figure III.4 :** Paramètres cinétiques de l'acier et des anodes d'aluminium obtenus à partir de la Fig. III.6.

- On sait que pour qu'une anode soit efficace, il faut que la différence de potentiel entre elle et le métal qu'elle doit protéger,  $|\Delta E_{corr}| = E_{corr}(\text{Anode}) - E_{corr}(\text{Cathode})$ , soit d'au moins 100 à 200 mV. Partant de cette règle, les résultats reportés dans le tableau III.4, indiquent que  $|\Delta E_{corr}| > 100 \text{ mV}$  pour toutes les anodes. Par conséquent, l'acier couplé à ces anodes est bien protégé.

La Figure III.7 ci-dessous, regroupe les courbes de polarisation globale de l'aluminium et ses alliages et celle de l'acier. On voit bien que la courbe de l'acier est située vers les potentiels les plus anodiques (nobles) par rapport à ceux des anodes (électronégatifs). La courbe de l'acier est typique de celle d'un métal qui se corrode en continue (absence de palier de passivation), contrairement à l'aluminium qui présente un long palier de passivation correspondant à la formation du film de passivation  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce palier est court dans le cas de AlZn et AlZnSn avec 2<sup>ème</sup> palier ou épaulement plus haut pour AlZnSn et AlZnSnMg et des valeurs de  $i_{pass}$  qui augmentent indiquant que sa capacité de protection diminue et disparaît avec l'ajout de Mg. Ce qui prouve l'effet dépassivant des éléments ajoutés (Zn, Sn et Mg).

La figure III.7 présente l'extrapolation des portions anodiques des anodes et cathodique de l'acier qui permet la détermination du point d'intersection des deux portions anodique et cathodique dont les coordonnées sont le potentiel et le courant galvanique ; c'est l'application de la méthode du potentiel mixte. Les valeurs ainsi obtenues, sont regroupées dans le tableau III.5.

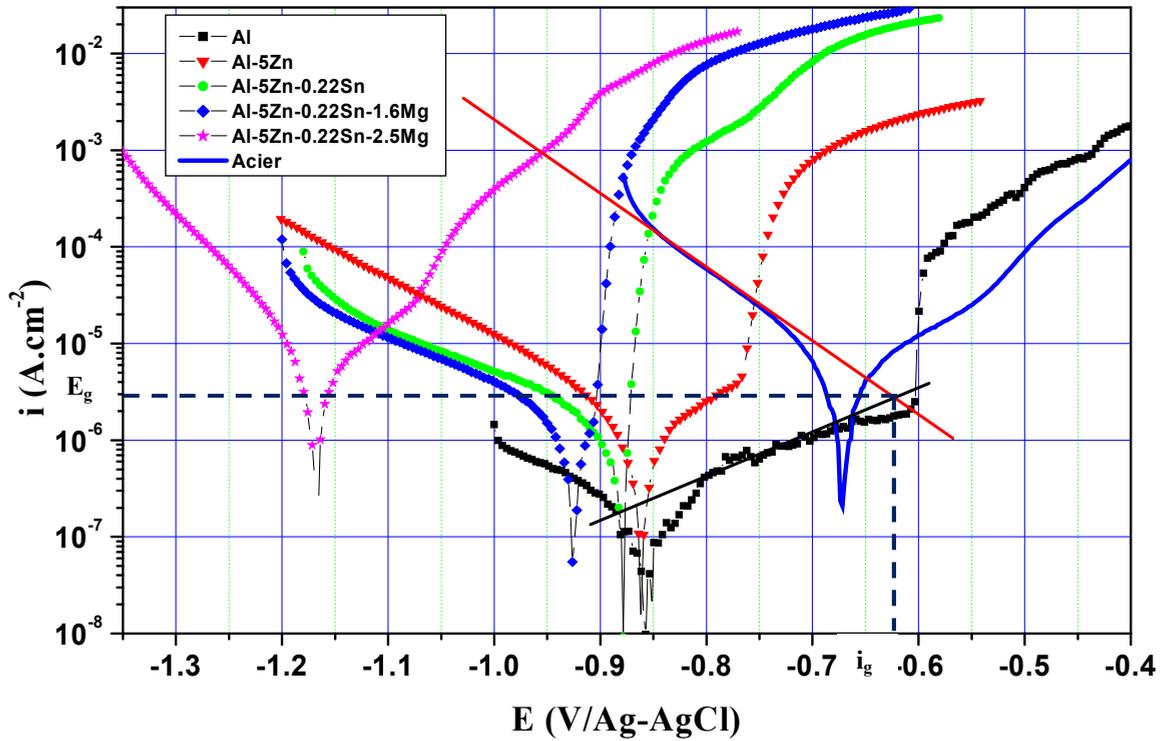


Figure III.7 : Exemple de détermination de  $i_g$  par la méthode du potentiel mixte.

D'après les résultats, reportés dans le tableau ci-dessous, le potentiel galvanique se déplace vers les valeurs les plus électro-négatives avec l'ajout des éléments d'addition Zn, Sn et Mg, dans cet ordre, et le courant galvanique augmente. Cette évolution est en accord avec celle obtenue par les deux méthodes précédentes (**ZRA** et **Evans**). Cependant les valeurs sont différentes pour Al et AlZnSnMg, ce qui peut être expliqué par l'incertitude dans la détermination des pentes de Tafel anodique des anodes, présentant des paliers de passivation dus à la précipitation des produits de corrosion à leur surface.

Couple	$i_g(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_g(\text{V}/\text{Ag}-\text{AgCl})$
<i>Al/Acier</i>	<b>2.78</b>	<b>-0.624</b>
<i>Al-5Zn /Acier</i>	<b>35.70</b>	<b>-0.780</b>
<i>Al-5Zn-0.22 Sn/Acier</i>	<b>158.30</b>	<b>-0.850</b>
<i>Al-5Zn-0.22Sn-1.6Mg/Acier</i>	<b>276.00</b>	<b>-0.885</b>
<i>Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg/Acier</i>	<b>1060.00</b>	<b>-0.960</b>

Tableau III.5 : Valeurs du potentiel et du courant galvanique obtenues par la méthode du potentiel mixte.

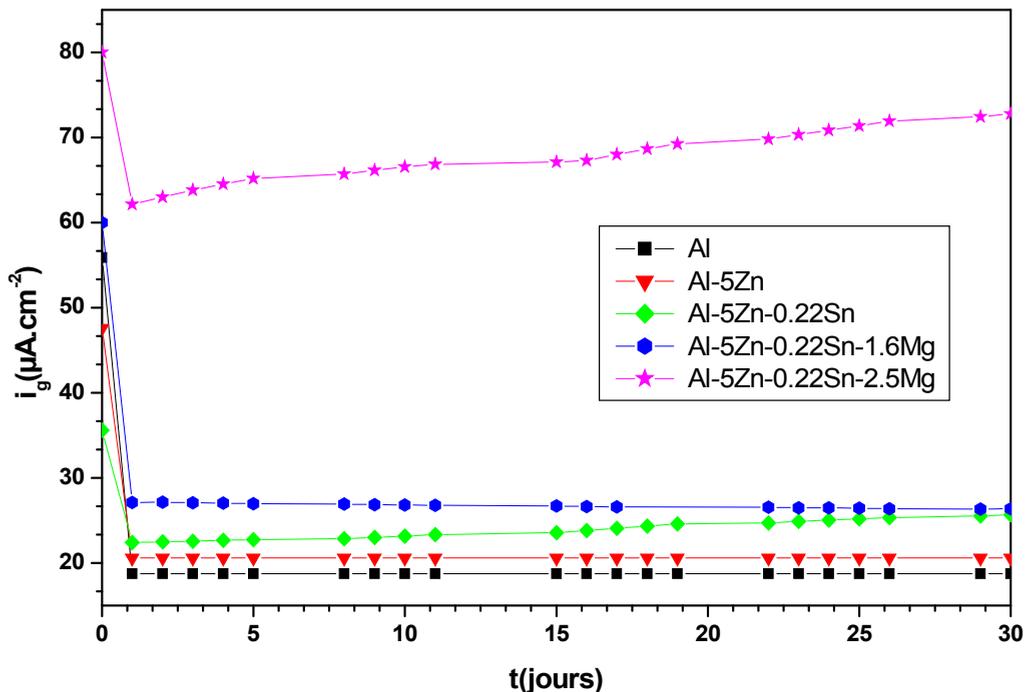
### III.1.2. Couplage galvanique pendant un mois

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats obtenus lors des essais de couplage galvaniques, réalisés entre l'aluminium ou ses alliages avec des électrodes d'acier au carbone pendant 30 jours d'immersion dans la solution test.

#### a) Mesure du courant galvanique

La figure III.8 présente la variation temporelle du courant galvanique des 5 couples pendant un mois de couplage dans NaCl à 3%. Les mesures relevées par ZRA, sont reportées dans le tableau III.6.

- ✓ On note une stabilisation de  $i_g$  des deux couples **Al/acier** et **Al-5%Zn/acier**, durant les 30 jours de couplage électrique à  $18.74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $20.06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivement.
- ✓ Pour le couple **Al-5%Zn-0.22% Sn/acier**, on note une faible variation de  $i_g$  durant les 30 jours et une stabilisation à une valeur de  $25.64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , plus élevée que les deux couples précédents.



**Figure III.8 :** Evolution du courant galvanique des couples anode d'Al/acier durant 30 jours dans NaCl à 3% en poids.

- ✓ L'ajout de Mg à l'anode AlZnSn à faible quantité (Al-5%Zn-0.22%Sn -1.6%Mg) a légèrement augmenté  $i_g$  ( $26.39 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et reste constante au cours du temps. Donc l'addition de 1.6% en poids de Mg a peu d'effet sur la variation de  $i_g$ .
  - ✓ En augmentant la teneur de Mg, le couple Al-5% Zn-0.22% Sn-2.5%Mg / acier présente une valeur de courant de couplage,  $i_g$ , la plus élevée ( $72.76 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et qui continue d'évoluer vers des valeurs plus élevées.
  - ✓ En résumé, le courant de couplage galvanique anode d'aluminium/acier, obtenu après un mois de couplage, augmente dans le même ordre obtenu après un jour de couplage.
- ⇒ L'anode à 2.5% Mg est l'anode la mieux efficace dans la protection de l'acier.

**b) Mesure du potentiel galvanique**

La figure III.9 présente les chronopotentiogrammes de l'aluminium et de ses alliages couplés à l'acier durant un mois dans NaCl à 3%. Le tableau III.6 résume les résultats obtenus.

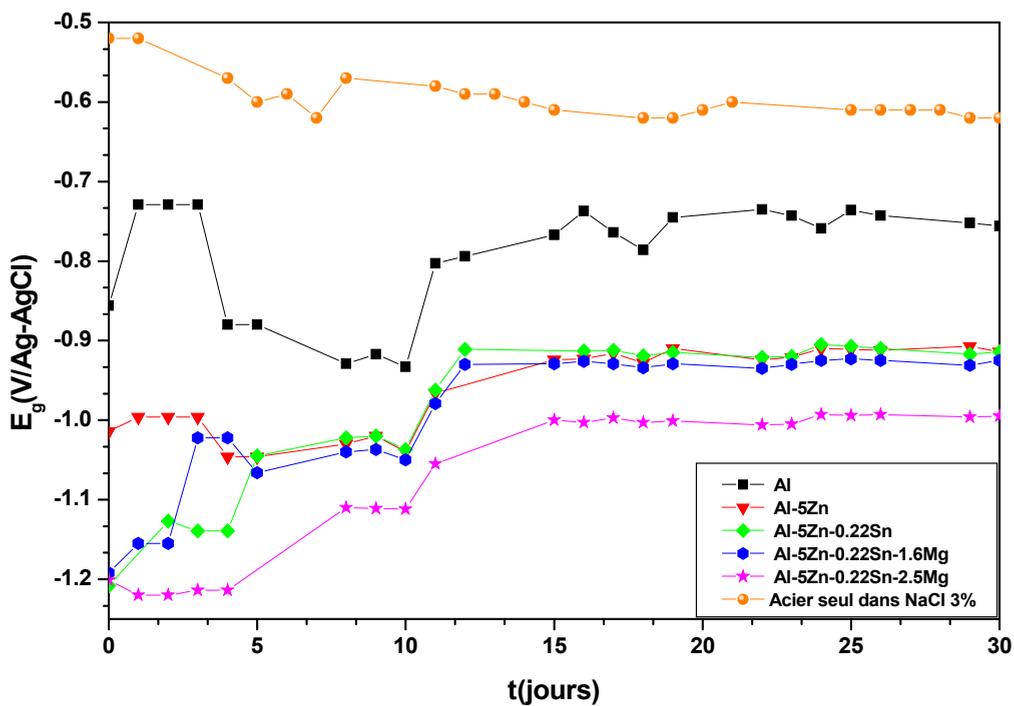


Figure III.9 : Evolution du potentiel galvanique des différents couples ainsi que celle de l'acier seul dans NaCl à 3% en poids durant 30 jours.

- ✓ L'allure des courbes d'évolution du potentiel galvanique présente des fluctuations (instabilité du potentiel), surtout dans la première dizaine de jours. Cette instabilité est plus prononcée avec Al par rapport aux autres échantillons, indiquant la présence d'un phénomène de piqûration (corrosion non uniforme) [Jing2009]. Pour les anodes Al et AlZn, on note une diminution du potentiel dans la première dizaine puis il évolue vers les valeurs positives, ce qui indique une dépassivation par formation de produits de corrosion (souvent des hydroxydes) suivie d'une repassivation par bourrage des piqûres. Ce phénomène de piqûration est accompagné par un dégagement de bulles de dihydrogène et la précipitation de produits de corrosion blancs, comme il a été bien expliqué dans le chapitre I.

On remarque que ces fluctuations diminuent par ajout de Sn et Mg indiquant une corrosion plus généralisée. D'ailleurs même l'allure change puisqu'on observe dès le départ une évolution du potentiel vers les valeurs positives.

- ✓ On observe qu'avec l'ajout de Mg tout en diminuant les fluctuations, il rend le potentiel très négatif, en accord avec Moha et coll. [Moha11].
- ✓ L'addition des éléments d'alliages déplace le potentiel galvanique vers des valeurs très électronégatives et surtout inférieurs au potentiel de protection de l'acier (**-800 mV/Ag-AgCl**, selon le critère de NACE), ce qui confirme que ces anodes sont plus actives que Al pur et peuvent être utilisés avec succès comme anodes sacrificielles pour la protection de l'acier. Cependant le potentiel de l'acier couplé à Al présente une valeur de  $E_g(\text{Al})$  (**-0.756 V/Ag-AgCl**) supérieur à  $E_{\text{protection}}$ , donc cette anode ne protège pas suffisamment l'acier, suite à la repassivation de la surface de Al après 10 jours de couplage.
- ✓ Comparé à l'allure de l'acier seul immergé dans la solution test, on note une stabilisation du potentiel à une valeur de **-0.62 V/Ag-AgCl**, plus positive par rapport aux valeurs de potentiel de l'acier sous protection cathodique, et surtout supérieure au potentiel de protection (**-0.8 V/Ag-AgCl**), ce qui indique que l'acier non protégé est dans le domaine de corrosion (voir diagramme E-pH au Chap. 1).

Couple	$i_g(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_g(\text{V}/\text{Ag}-\text{AgCl})$
<i>Al / Acier</i>	18.74	- 0.756
<i>Al-5Zn / Acier</i>	20.60	- 0.908
<i>Al-5Zn-0.22Sn / Acier</i>	25.64	- 0.914
<i>Al-5Zn-0.22Sn-1.6Mg / Acier</i>	26.39	- 0.924
<i>Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg / Acier</i>	72.76	- 0.995
<i>Acier seul</i>	--	-0.620

**Tableau III.6 :** Courants et potentiels galvanique enregistrés par ZRA pour les différents couples galvaniques durant 30 jours d'immersion dans NaCl à 3%.

### III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'étudier le comportement cinétique de l'interface, des mesures d'impédance ont été réalisées sur l'acier et sur les anodes d'aluminium après un mois de couplage dans NaCl à 3% en poids. La réponse du système (anode ou acier) a été examinée dans une gamme de fréquence de 100 KHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

Les diagrammes d'impédances obtenues sont regroupés dans les figures suivantes. Ces diagrammes sont représentés en coordonnées de Nyquist et Bode.

Le tracé des diagrammes de Nyquist a été effectué en retranchant la résistance de la solution,  $R_s$ , des valeurs de la composante  $Z_{R\acute{e}elle}$  de l'impédance (correction de la chute ohmique):

$$Z_{\text{corrigée}} = Z_{R\acute{e}elle} - R_s \quad (\text{III.1})$$

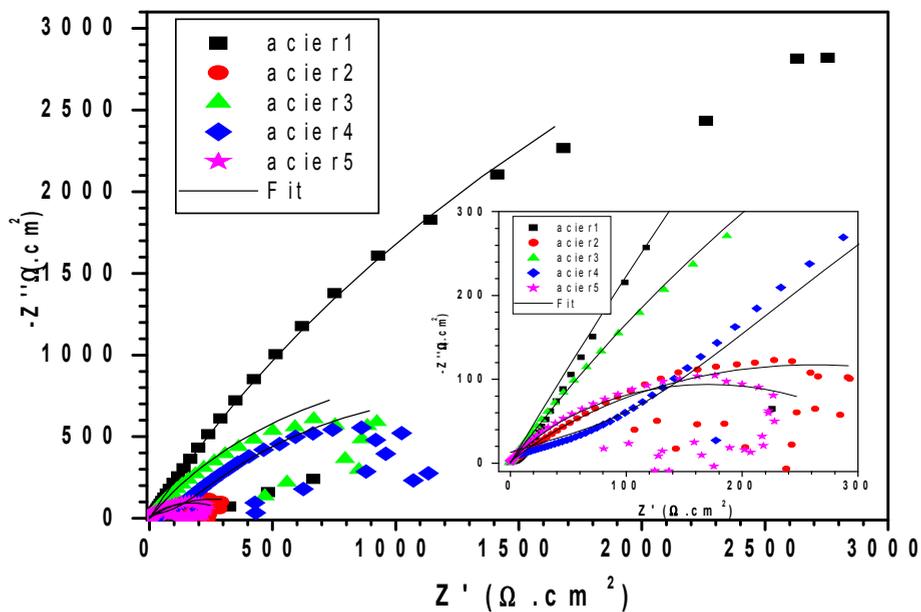
$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{R\acute{e}elle}(\omega) \quad (\text{III.2})$$

#### a) Diagramme d'impédance de l'acier

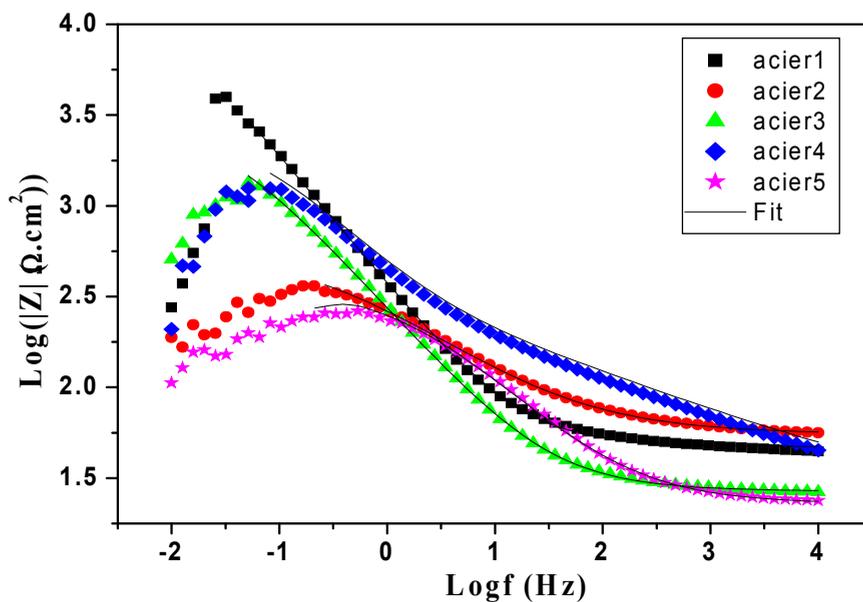
Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dont le diamètre est l'équivalent de la résistance de transfert de charge,  $R_{tc}$  avec une dispersion des points aux basses fréquences, sauf pour l'acier couplé à Al. La présence de ce type de boucles est issue de la dissolution, de la piquration et de l'instabilité du film superficiel.

On remarque que le diamètre de la boucle HF diminue lorsque l'acier est couplé avec les anodes d'aluminium ayant les éléments d'addition (tableau III.7).

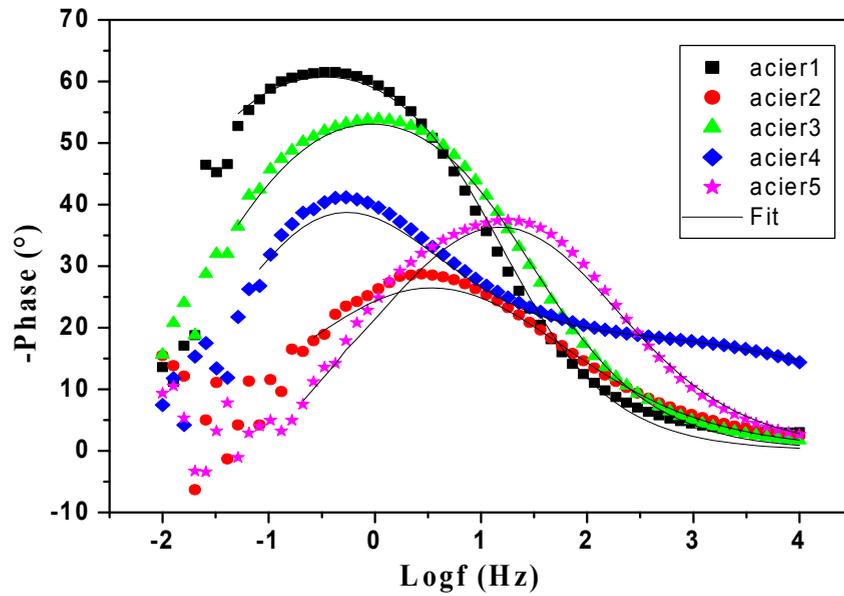
La figure III.10c présente un seul pic (une constante de temps), et un élargissement et une diminution du pic avec l'ajout de Zn, Sn et Mg, ce qui indique un seul régime cinétique (le transfert de charge).



(a)



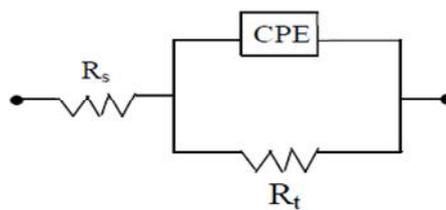
(b)



(c)

**Figure III.10 :** Diagramme d'impédance de l'acier en représentation (a) Nyquist corrigé de la chute ohmique et Bode en représentation du module (b) et de la phase (c).

Les valeurs des paramètres électriques de la boucle capacitive HF ( $R_s$ ,  $R_{tc}$  et CPE), rassemblés dans le tableau III.7, ont été obtenus après ajustement des diagrammes avec le circuit électrique équivalent simple (Fig. III.11), appelé circuit de Randels qui est composé de la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ), en série avec une résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ) qui est en parallèle avec une pseudo-capacité (CPE). C'est le schéma utilisé lorsque le diagramme d'impédance est constitué d'une seule boucle capacitive.



1 boucle capacitive

**Figure III.11 :** Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des échantillons d'acier.

Acier	1	2	3	4	5
$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	67	55	19.74	72	20.87
$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	9841	501.6	2402	2000	405.02
CPE ( $\mu F.cm^{-2}$ )	694.7	1011.2	1405	860	679.7
N	0.78	0.58	0.7	0.68	0.62

**Tableau III.7 :** Valeurs des paramètres électriques obtenus à partir d'un circuit équivalent  $R_s$ - $R_{tc}$ //CPE

La diminution de  $R_{tc}$  indique une dissolution de la couche passive et une accélération de la corrosion. En parallèle, l'augmentation de C traduit le développement des produits de corrosion et la diminution de la surface active.

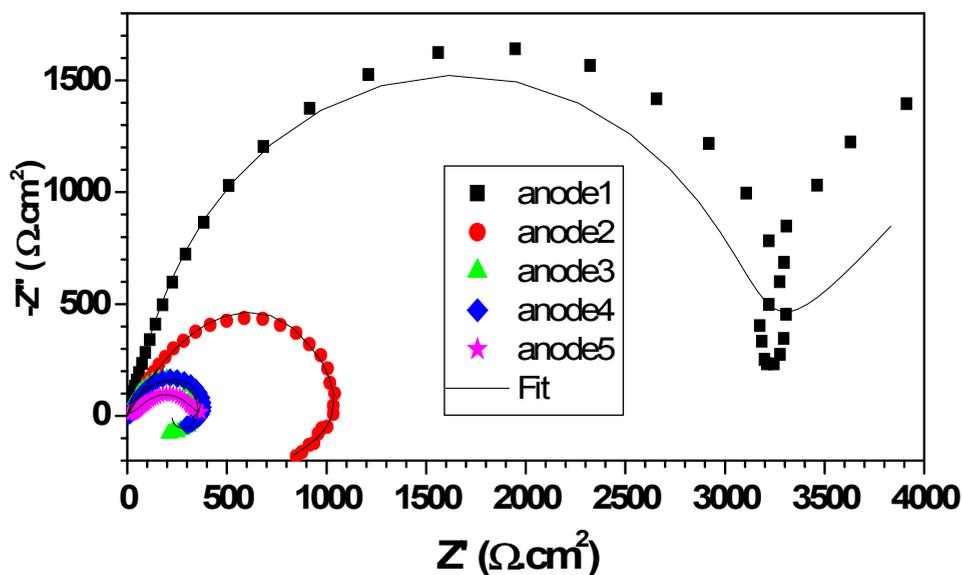
Remarque : les valeurs ne sont pas monotones, cela peut être dû à des erreurs dans la détermination de la surface immergée.

#### b) Diagramme d'impédance des anodes

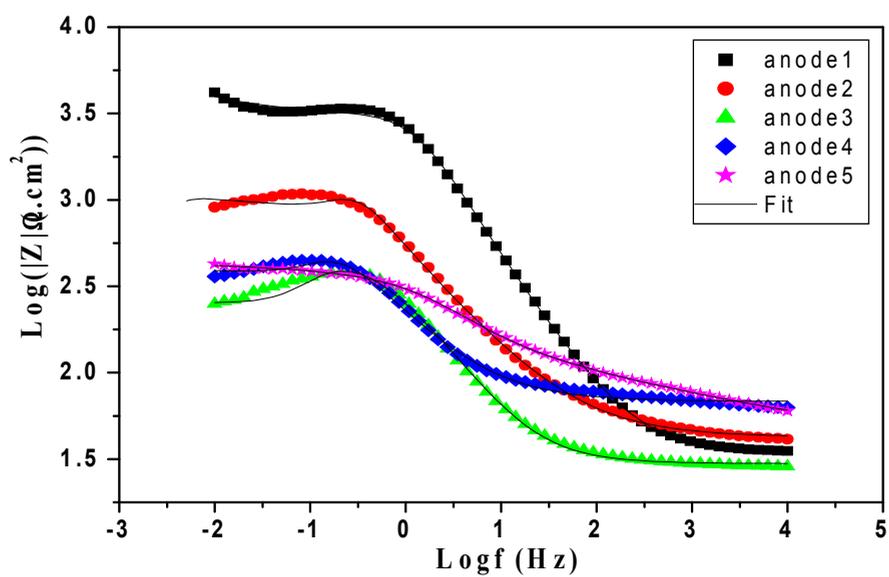
Pour les anodes d'aluminium, leurs diagrammes d'impédance après 1 mois de couplage, sont présentés en figure III.12.

Le diagramme de Nyquist (Fig. III.12a) de l'aluminium est composé d'une boucle capacitive HF attribuée au transfert de charge suivi d'une boucle basses fréquences attribuée à la diffusion à travers les pores (piqûres) du film passif, en accord avec Shibli et coll. [Shib07].

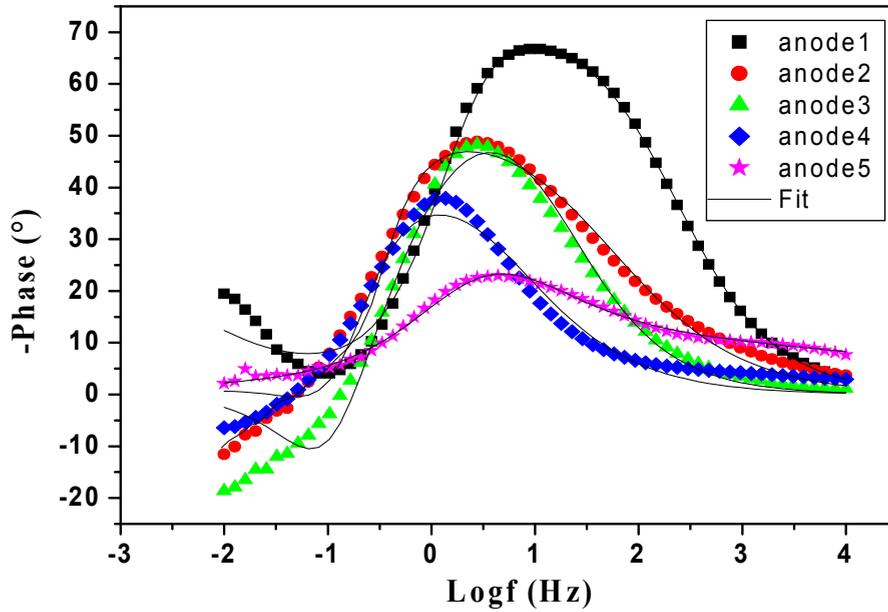
Le diagramme de Nyquist relatifs aux alliages d'aluminium est composé d'une boucle capacitive HF suivie d'une boucle inductive BF. La boucle capacitive haute fréquences est attribuée au transfert de charge pendant que la boucle inductive traduit un phénomène d'adsorption.



(a)



(b)



(c)

**Figure III.12 :** Diagramme d'impédance des anodes en représentation (a) Nyquist corrigé de la chute ohmique et en représentation Bode du module (b) et de la phase (c).

La diminution de  $R_{tc}$  (le diamètre des boucles capacitives HF), avec l'ajout des différents éléments, correspond à un comportement actif qui augmente avec ces ajouts et l'augmentation du CPE (boucle qui s'aplatit) indique l'augmentation de la surface active et la diminution de  $n$  indique une augmentation de l'hétérogénéité de la surface et la formation de produits de corrosion.

La boucle inductive basse fréquence pourrait être attribuée à la formation d'intermédiaires lorsque l'alliage subit une dissolution active [Shib07]. Cette boucle inductive peut indiquer une faible homogénéité du film passif traduisant une structure poreuse avec un processus d'adsorption dont le résultat est la corrosion par piqûre donc la dissolution de l'oxyde [Bess09] [Etht09].

En représentation de Bode (Figs. III.12b et III.12c), il apparaît d'une façon générale que le logarithme du module d'impédance  $|Z|$  diminue avec l'ajout des éléments d'addition, ce qui montre que la corrosion augmente.

On remarque aussi la présence d'un seul pic (une seule constante de temps) et un rétrécissement du pic avec l'ajout des éléments d'addition.

Le schéma en figure III.13a est utilisé pour modéliser l'état de l'interface de Al, lorsqu'il apparaît deux boucles capacitives. La boucle HF est caractérisée par la résistance  $R_{HF}$  et la capacité  $C_{HF}$  et la boucle BF est caractérisée par la résistance  $R_{BF}$  et une capacité  $C_{BF}$ .

Lorsqu'il apparaît une boucle capacitive suivie d'une boucle inductive (cas des anodes à alliages d'aluminium), le schéma qui représente l'interface est présenté en Fig. III.13b.

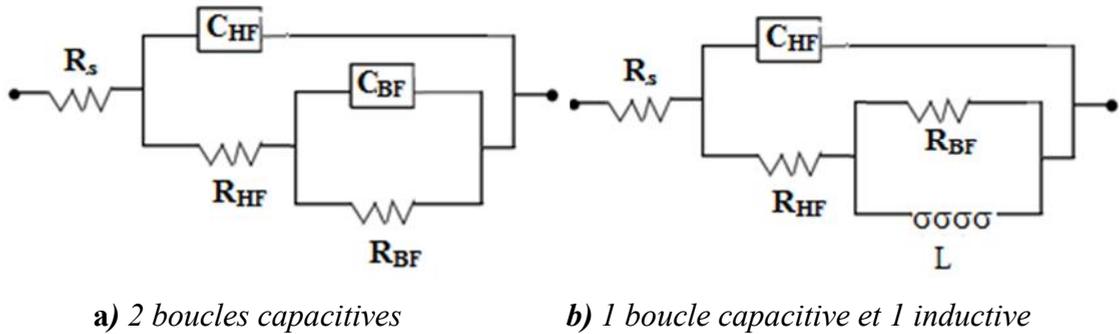


Figure III.13 : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des anodes.

Le tableau suivant regroupe les paramètres électriques de la boucle HF, obtenus à partir du diagramme de Nyquist (Fig. III.12a) :

Anode	1	2	3	4	5
$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	49.1	41	42	70	60
$R_t$ ( $\Omega.cm^2$ )	3698	1147	365	376	336
CPE ( $\mu F.cm^{-2}$ )	46.7	325	549	861	667
N	0.92	0.81	0.92	0.94	0.63

Tableau III.8: Valeurs des paramètres électriques de la boucle HF obtenus par simulation avec le circuit ( $R_s-R_{tc}/CPE$ )

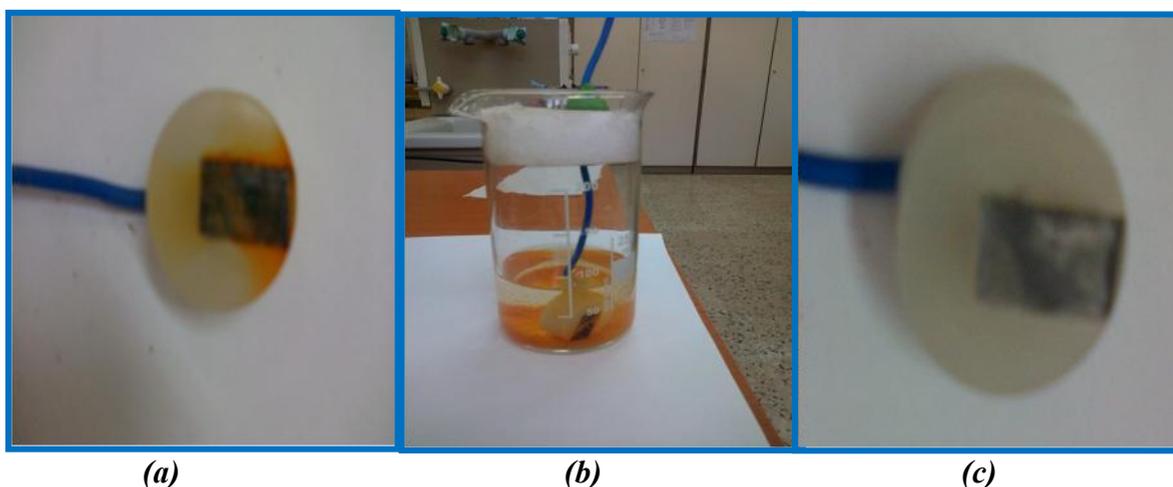
On note une décroissance de  $R_{HF}$  parallèlement à la croissance de  $C_{HF}$ . Ceci indique une dissolution de la couche passive et une accélération de la corrosion. Cette destruction de la couche passive est confirmée par la disparition de la boucle inductive avec l'anode 5.

**Remarque :** L'unité du CPE peut s'exprimer en ( $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$ ).

### III.1.4 Etude gravimétrique

#### a) Acier seul

L'échantillon laissé en corrosion libre (non protégé) a été pesé avant et après un mois d'immersion. On observe sur l'échantillon corrodé, un dépôt de rouille rouge-brun (l'hématite :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et un composé noir à l'intérieur (la magnétite :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ainsi qu'une forte coloration orange de la solution (Fig. III.14). L'échantillon a été nettoyé par décapage chimique par immersion de 90 sec dans la solution de Clarke (Tab. III.9), qui permet la dissolution totale des produits de corrosion tout en inhibant l'acier.



**Figure III.14** : Photographie de : **a)** la surface de l'acier seul, **b)** la solution de NaCl à 3% après un mois de corrosion libre et **c)** la surface de l'acier après décapage.

La perte de poids,  $\Delta m$ , après 30 j et séchage pendant 24 h à l'étuve, a été déterminée par la différence de masse de l'échantillon avant et après immersion dans le milieu corrosif :

$\Delta m = m_i - m_f = 0.5823 \text{ g}$ . Cette valeur est significative et indique la forte corrosion de l'acier dans ce milieu agressif.

Notre étude justement porte sur l'évaluation de la protection de l'acier contre cette corrosion dans NaCl à 3% en poids au moyen d'anodes sacrificielles à base d'aluminium.

#### b) Couplage anodes d'Al/acier

Les masses des échantillons ont été mesurés avant et après couplage de 30 jours. Les échantillons ont été décapés. Les résultats sont reportés dans les tableaux suivants :

- ✓ La masse des échantillons d'acier a légèrement diminué.
- ✓ La masse des anodes a diminué, ce qui confirme la corrosion et la dissolution de ces échantillons qui se sacrifient pour protéger l'acier.

acier	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )
Couple 1	6.6730	6.6732	-0.0002	4.4
Couple 2	6.7495	6.7460	0.0035	4.6
Couple 3*	6.5473	6.5291	0.0182	4.2
Couple 4	7.1635	7.1634	0.0001	4.5
Couple 5	6.7915	6.7911	0.0004	4.58
Non couplé	14.1195	13.5372	0.5823	

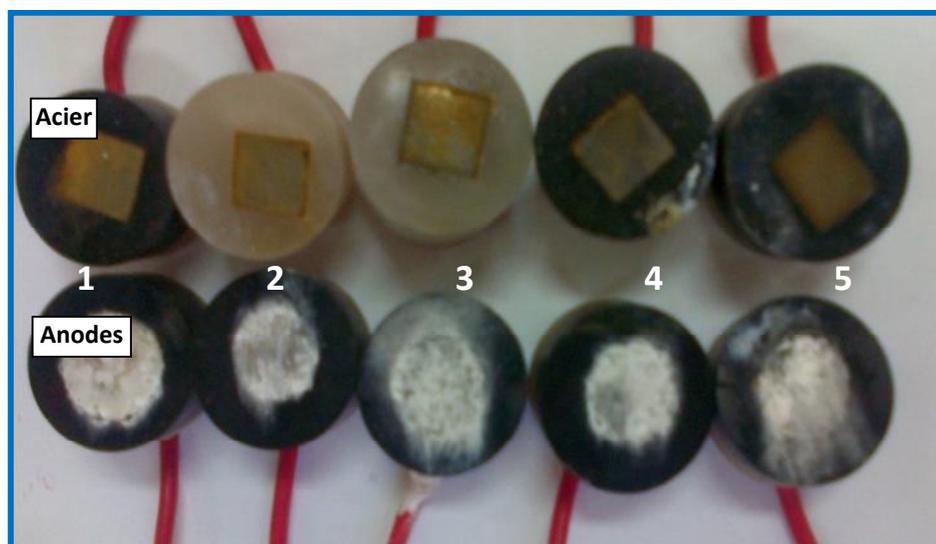
**Tableau III. 9 :** Masse (en g) des échantillons d'acier utilisés pour le couplage avant ( $m_i$ ) et après 30 jours d'immersion ( $m_f$ ) dans NaCl à 3% avec  $\Delta m = m_i - m_f$

\* : les câbles ont été mal connectés

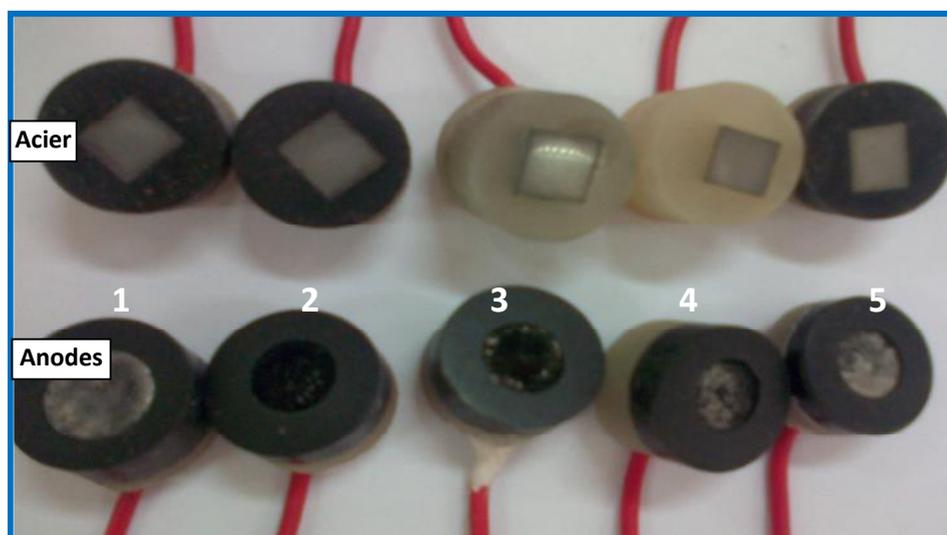
anode	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )	$\Delta m$ (g/cm <sup>2</sup> )
1	1.3368	1.3031	0.0337	4.4	0.0084
2	4.0898	4.0123	0.0775	5.8404	0.0133
3*	3.8877	3.8678	0.0199	5.8404	0.0034
4	3.1711	3.0332	0.1379	5.2752	0.0261
5	4.0229	3.8410	0.1819	5.8404	0.0311

**Tableau III.10 :** Masse des anodes avant ( $m_i$ ) et après 30 jours d'immersion ( $m_f$ ) dans NaCl à 3%.

Les images de la figure III.15a montre un dépôt blanc (précipités et produits de corrosion) sur les échantillons d'anodes, et une légère coloration rouille sur les échantillons d'acier. Cette coloration est apparue au contact de l'air ce qui n'est pas observé au moment où nous avons retiré l'acier de la solution. D'ailleurs, on voit que la solution du couplage (où l'acier est sous protection) est toujours incolore même après un mois de couplage contrairement à la solution de l'acier seul se corrodant spontanément est colorée la solution en couleur orange, qui est la couleur de la rouille qui précipite au fond de la cellule (Fig. III.16).



(a)



(b)

**Figure III.15 :** Photographie des échantillons après couplage. (a) avant et (b) après décapage par la solution de Clarke.

Les photos présentées en Figure III.15b, montrent les surfaces des échantillons après décapage où l'on voit que la solution de Clarke a éliminé la totalité des produits de corrosion qui s'est formé sur ces surfaces.



**Figure III.16 :** Photographie des deux solutions de protection par couplage et celle de la corrosion libre de l'acier.

### c) Mesure du pH

Solution	1	2	3	4	5
pH avant couplage (t = 0)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
pH après 1 mois	7.63	7.65	8.01	8.51	8.92

**Tableau III.11 :** Les valeurs de pH des solutions avant et après le couplage un mois.

D'après ces résultats, on peut dire que la solution devient plus alcaline (augmentation du pH) avec l'ajout des éléments d'addition ce qui confirme l'augmentation de la vitesse des réactions de dissolution de l'anode en parallèle avec la réduction cathodique du milieu entraînant le dégagement de l'hydrogène. D'après cette mesure on peut classer l'efficacité des différentes anodes dans l'ordre croissant suivant :  $1 < 2 < 3 < 4 < 5$ .

### III.1.5. Evaluation de la protection cathodique

#### a) Calcul de l'efficacité de l'anode:

Les calculs ont été effectués à partir des mesures de perte de masse et des mesures du courant galvanique, en utilisant les relations ci-dessous (déjà décrite dans le chapitre II).

➤ La capacité en courant de l'anode : 
$$CC_A = \frac{I_g \cdot t}{m_i - m_f} \quad (III.3)$$

et  $I_g \cdot t = Q = \int_0^t I dt \quad \text{A.sec} = 1/3600 \text{ Ah}$

Les valeurs de Q ont été déterminées à partir des courbes  $i_g = f(t)$  des anodes.

➤ La capacité en courant théorique : 
$$CC_{th} = \frac{X_i \times Q_i}{100} \quad (III.4)$$

- $CC_{th,Al} = 26,806 \cdot 10^3 / (27/3) = 2978,44 \text{ Ah/kg}$
- $CC_{th,Al-5Zn} = 0.95 CC_{th,Al} + 0.05 CC_{th,Zn} = 2870.52 \text{ Ah/kg.}$
- $CC_{th,Al-5Zn-0.22Sn} = 0.9478 CC_{th,Al} + 0.05 CC_{th,Zn} + 0.0022 CC_{th,Sn} = 2864.96 \text{ Ah/kg.}$
- $CC_{th,Al-5Zn-0.22Sn-1.6Mg} = 0.9318 CC_{th,Al} + 0.05 CC_{th,Zn} + 0.0022 CC_{th,Sn} + 0.016 CC_{th,Mg} = 2852.6 \text{ Ah/kg.}$
- $CC_{th,Al-5Zn-0.22Sn-2.5Mg} = 0.9228 CC_{th,Al} + 0.05 CC_{th,Zn} + 0.0022 CC_{th,Sn} + 0.025 CC_{th,Mg} = 2845.65 \text{ Ah/kg.}$

➤ L'efficacité de l'anode : 
$$Ef_A(\%) = \frac{CC_A}{CC_{th}} \times 100 \quad (III.5)$$

Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Anode	$i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Q (A.sec)	Q (A.h)	$\Delta m$ $10^3$ (Kg)	$\Delta m \cdot 10^3$ (Kg)	$CC_A$ (Ah/kg)	$CC_{th}$ (Ah/kg)	E (%)
1	18.74	533.23	0.015	0.0337	0.00924	1623.38	2978.44	54.5
2	20.60	594.2	0.017	0.0775	0.01463	1162.00	2870.52	40.5
3*	25.64	697.34	0.019	0.0199	0.00374	5080.21	2864.96	177
4	26.39	717.15	0.020	0.1379	0.02871	696.62	2852.60	24.4
5	72.76	1966.67	0.055	0.1819	0.03421	1607.72	2845.65	56.5

Tableau III.12 : Valeurs des paramètres de l'efficacité des anodes calculés.

Q c'est pour  $1.1 \text{ cm}^2$  donc il faut rapporter la perte de masse à  $1.1 \text{ cm}^2$  : divisé la masse /surface de l'anode puis  $\Delta m \cdot 10^3 \text{ (Kg/cm}^2) \times 1.1$ , puisque Q c'est calculée avec  $1.1 \text{ cm}^2$ .

- Les valeurs de Q augmentent avec les ajouts de Zn, Sn et Mg dans cet ordre en suivant l'évolution du courant galvanique débité par ces anodes. Cependant l'évolution de  $CC_A$  n'est pas monotone, et ce, malgré que  $CC_A$  soit proportionnelle à Q, elle est aussi inversement proportionnelle à  $\Delta m$ . Cette dernière augmente avec l'ajout des éléments activants Zn, Sn et Mg, dans l'ordre cité.

- Les valeurs calculées de  $CC_{th}$  diminuent avec l'ajout de Zn, Sn et Mg et avec l'augmentation de leur teneur, en accord avec Muaz et coll. [Muaz16].
- Les valeurs expérimentales de  $CC_A$  sont inférieures aux valeurs théoriques  $CC_{th}$ .

Cependant, les valeurs de l'efficacité de protection des anodes sont un peu faibles et ne permettent pas de classer les différentes anodes vu que les valeurs obtenues sont entachées d'erreurs dues probablement à l'estimation de la perte de masse par pesée. Un bon séchage et un bon décapage sont absolument nécessaires. En plus, vu que, dans cette partie, les échantillons ne sont pas enrobés de résine afin d'avoir une plus grande surface immergée, et après un mois de couplage la solution s'est évaporée ce qui fait une diminution de la surface immergée. Aussi, la formation des produits de corrosion (précipités blancs) bloque partiellement la surface et sature le faible volume de solution et ne peuvent être évacués par un mouvement de l'électrolyte puisque la solution est stagnante.

#### b) Calcul de l'efficacité de protection

Ce paramètre est calculé à partir des masses  $m_i$  et  $m_f$  de l'acier :

$$Ef_p(\%) = \frac{m_{i,c}}{m_{f,c}} \times 100 \quad (III.6)$$

Acier	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$E_p(\%)$
1	6.6730	6.6732	99.99
2	6.7495	6.7460	100
3	6.5473	6.5291	100.28
4	7.1635	7.1634	100
5	6.7915	6.7911	100

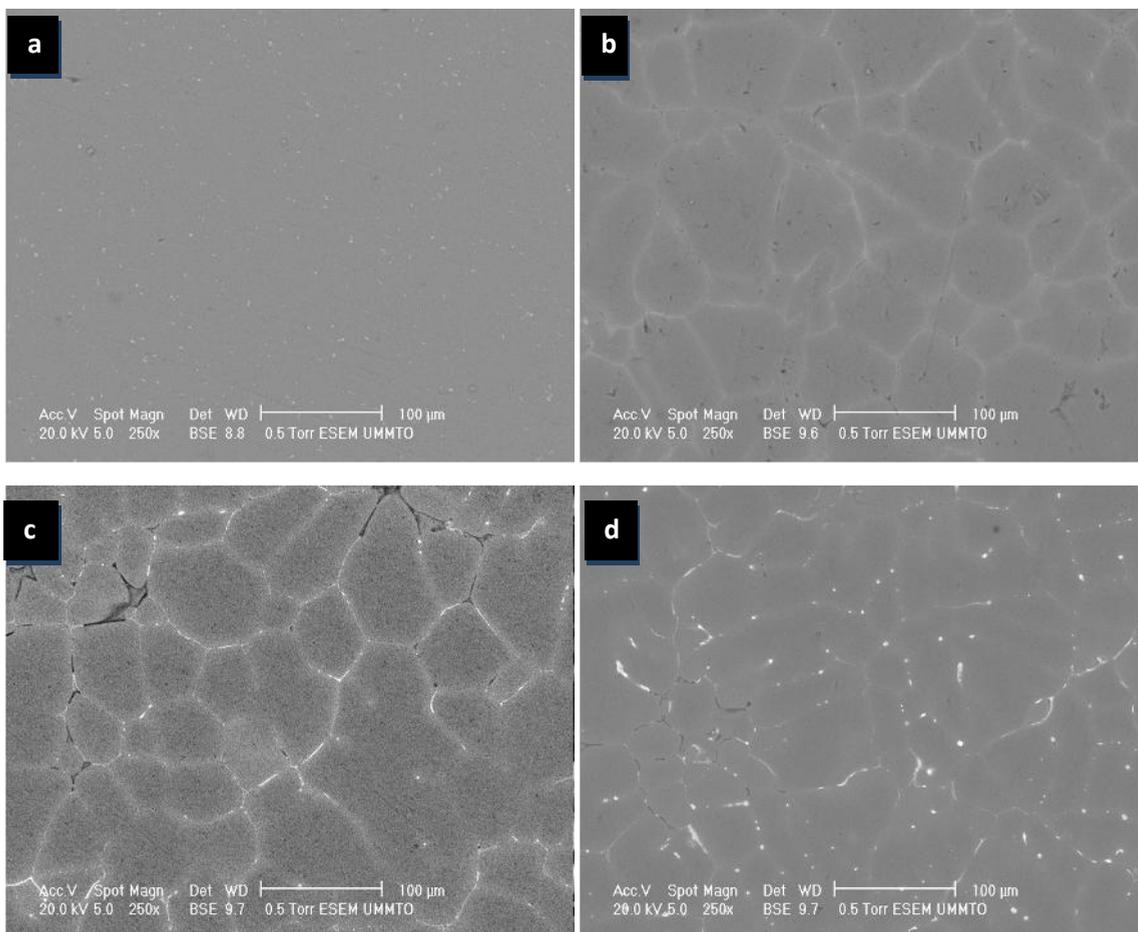
**Tableau III.13 :** Calcul de l'efficacité de protection de l'acier après un mois de protection galvanique dans NaCl à 3%, par les différentes anodes.

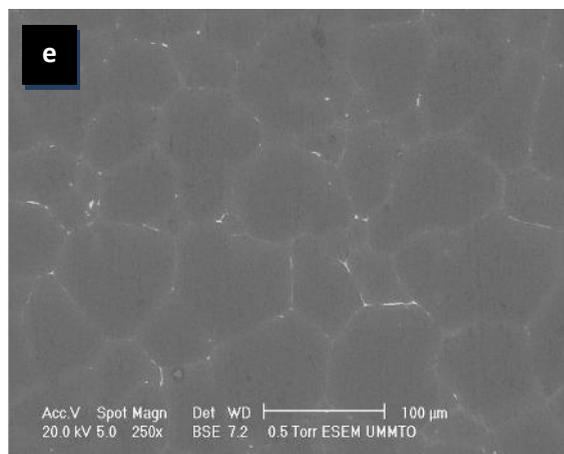
- ✓ Ce calcul (efficacité de protection de l'acier) est indépendant de la surface et dépend uniquement du nettoyage et du séchage de l'échantillon.

- ✓ D'après ces calculs, on peut dire que l'acier est bien protégé en le couplant aux anodes à base d'aluminium et d'alliages d'aluminium.

### III.2. Etude microstructurale

Afin de compléter les résultats des mesures obtenues par les techniques électrochimiques, nous avons eu recours à l'examen de l'état de surface de l'acier, de l'aluminium et de ses alliages en fonction du temps de couplage. La figure III.17 présente les images MEB de l'état de surface de l'aluminium (a) et de ses alliages (b, c, d et e) juste après polissage.





**Figure III.17 :** Photographies MEB des échantillons après polissage : a) Al, b) Al-5%Zn, c) Al-5%Zn-0.22%Sn, d) Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, e) Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg.

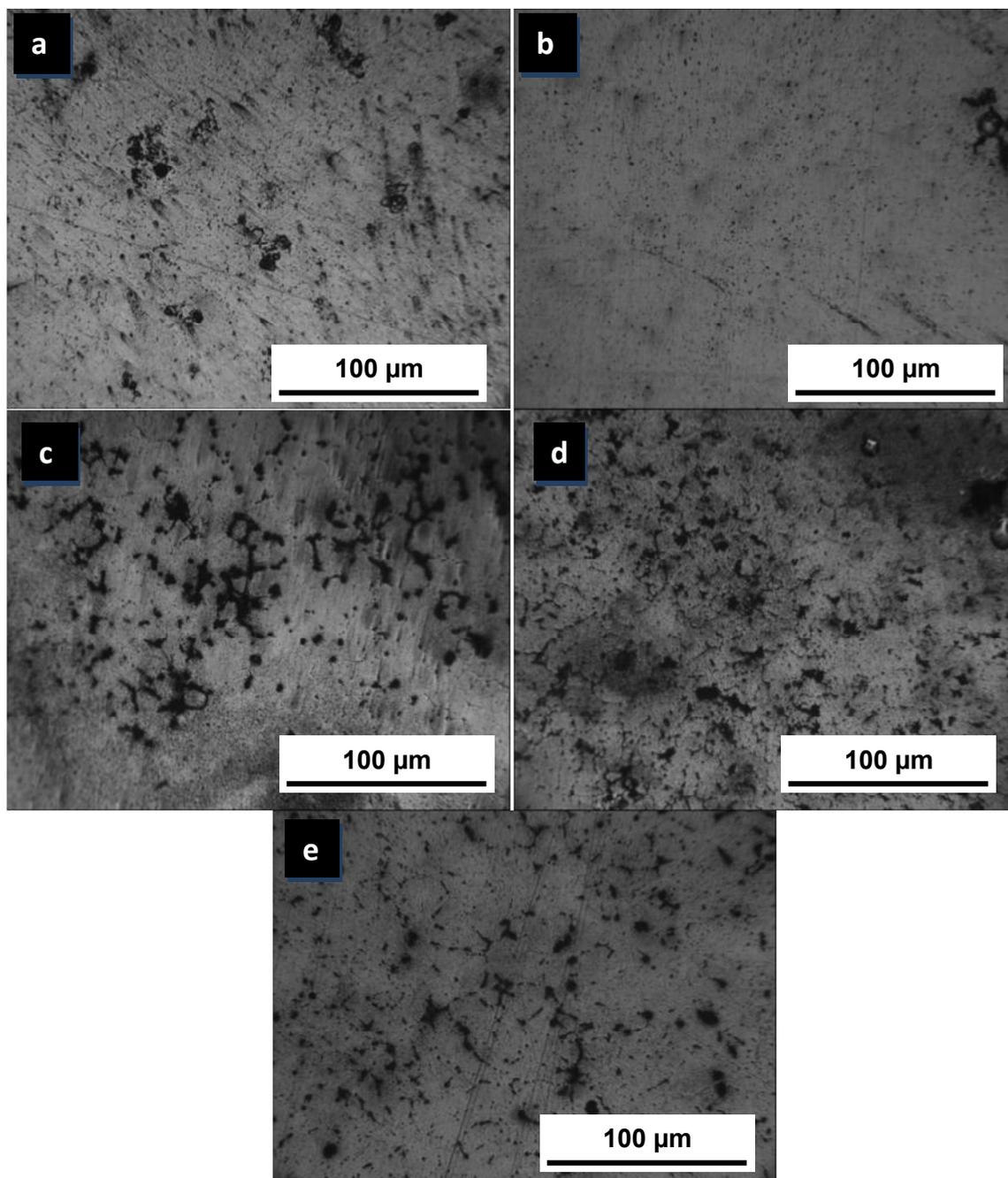
- ✓ L'image (a) présente l'aspect de la matrice d'aluminium.
- ✓ L'addition de 5% en poids de Zn conduit à la formation de deux phases (image(b)) : une phase à la surface du matériau nommé phase (phase AlZn) et un début de formation d'une phase (phase AlZn riche en Zn aux joints de grains). Cette composition conduit à l'apparition des joints de grains.
- ✓ L'alliage AlZnSn (image (c)) présente des précipités aux joints de grains et dans la matrice  $\alpha$ -Al [Qi2009]. Les zones sombres correspondent à des pores résultants de la solidification de l'alliage et les zones blanches correspondent à des précipités s'étalant le long des joints de grains.
- ✓ L'ajout de 2.5% de Mg à l'alliage diminue les précipités blancs aux joints de grains, ce qui peut suggérer une bonne répartition des atomes Mg dans la solution solide  $\alpha$ -Al, ce qui peut engendrer un phénomène de corrosion uniforme de la surface. Selon Jingling [Jing09], l'addition de Mg (d et e) réduit les précipités, raffine le grain et augmente la concentration de Zn dans la matrice  $\alpha$ -Al.

### III.2.1. Microstructure des échantillons après 24 h de couplage

La figure III.18 présente les images optiques, avec un agrandissement de 100  $\mu$ m, des échantillons d'alliage d'aluminium, enregistrées après 24 h de couplage dans NaCl à 3%.

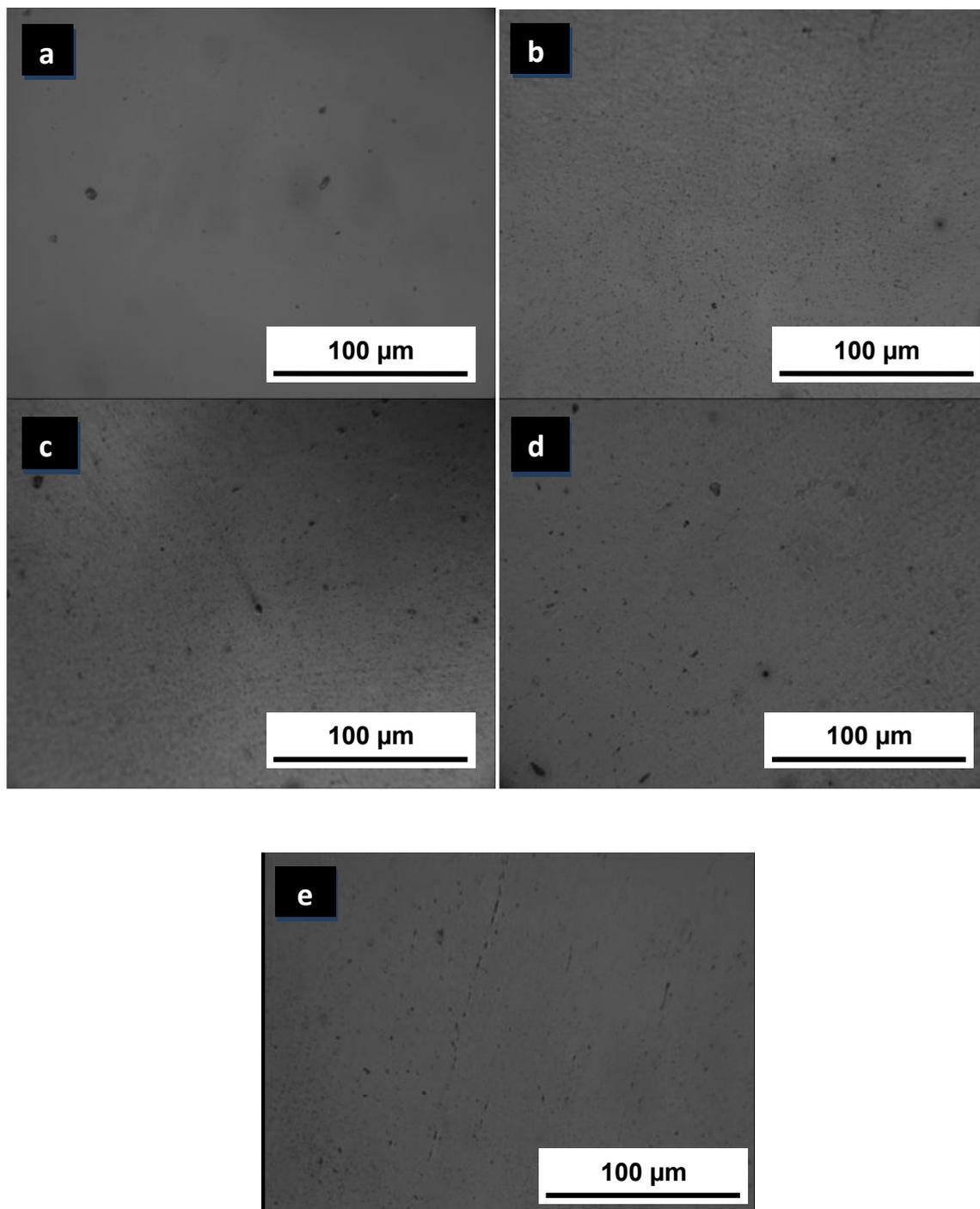
L'aluminium (image (a)) présente des piqûres localisées qui sont à leur stade initial de formation, repartis sur toute la surface. L'alliage AlZn (image (b)) présente l'aspect d'une corrosion généralisée montrant que celui-ci est actif. Pour AlZnSn (image (c)), on observe

des précipités qui se sont formés aux joints de grains (phase sombre) conduisant à une forte dissolution au niveau des joints. L'addition de Mg (images (d, e)) conduit à une dissolution plus uniforme cela est dû à une distribution des précipités sur toute la surface induisant une forte dissolution.



**Figure III.18 :** Images optiques après 24 h de couplage de l'acier avec les anodes (a) Al, (b) Al-5%Zn, (c) Al-5%Zn-0.22%Sn, (d) Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, (e) Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg dans une solution à 3% en poids de NaCl.

Les surfaces des aciers couplés à ces anodes (Figure III.19) présentent de très fines piqûres et ne permettent pas de les classer en terme d'efficacité de protection.



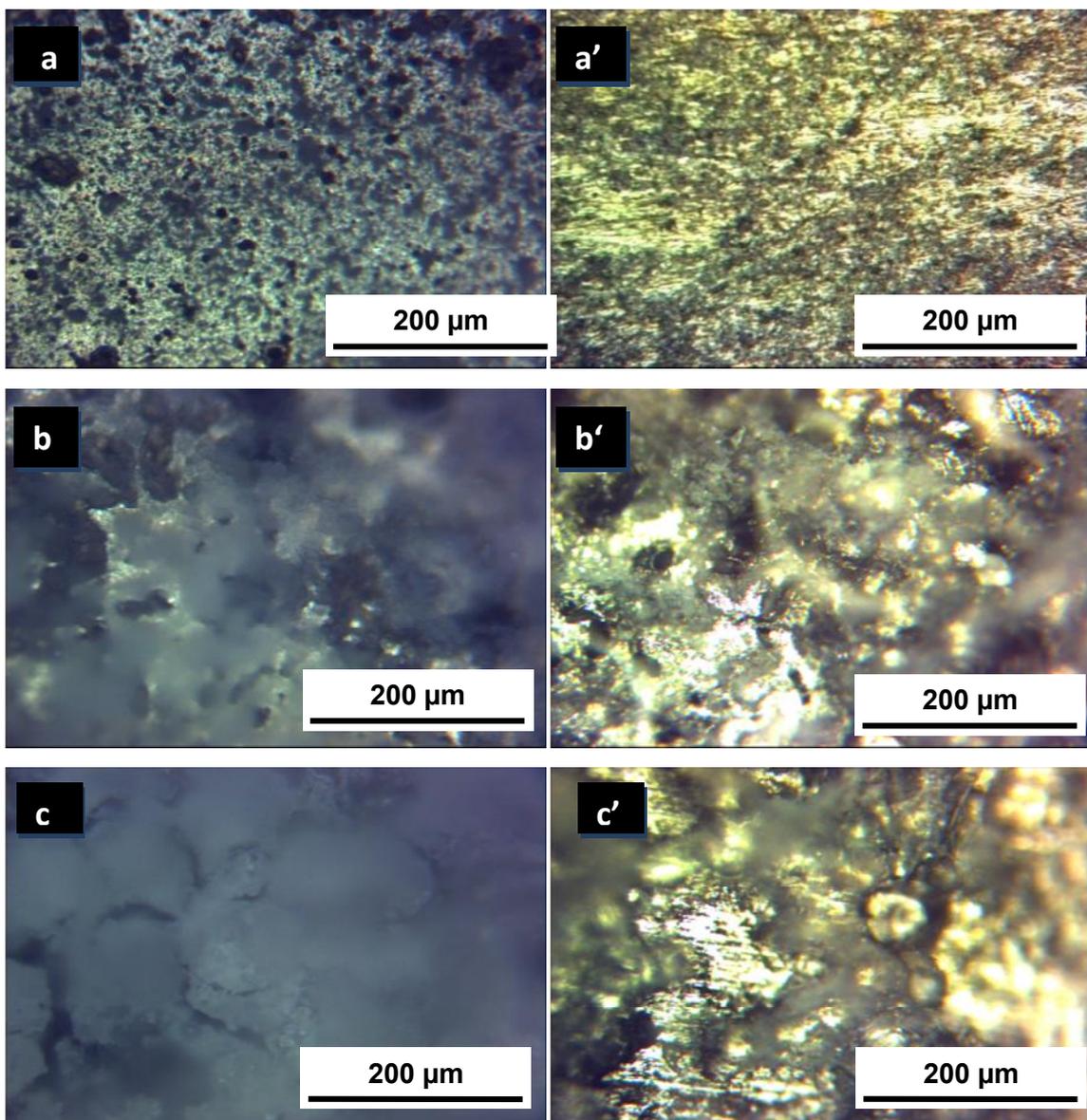
**Figure III.19 :** Images optiques de l'acier après 24 h de couplage avec a) Al, b) Al-5%Zn, c) Al-5%Zn-0.22%Sn, d) Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, e) Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg.

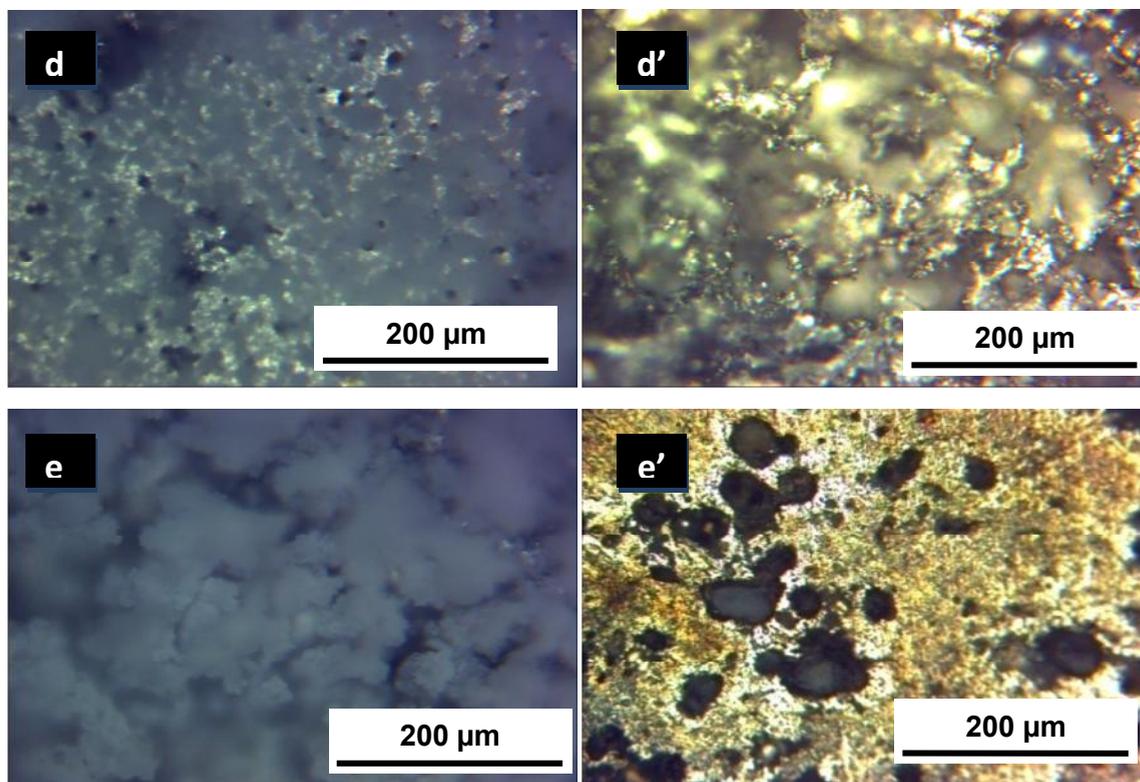
### III.2.2. Microstructure des échantillons après un mois de couplage

#### ➤ Analyse de la surface des anodes

Les observations optiques et MEB de la surface des échantillons après un mois de couplage galvanique, ont été effectuées avant et après nettoyage des échantillons par décapage à la solution de Clarke pour l'acier et la solution d'acide phosphorique pour les anodes d'aluminium.

La figure III.20 présente les images optiques, avec un agrandissement de 200  $\mu\text{m}$ , de la surface des anodes d'aluminium, prises après un mois de couplage dans la solution à 3% en poids de NaCl avant et après nettoyage par décapage chimique.

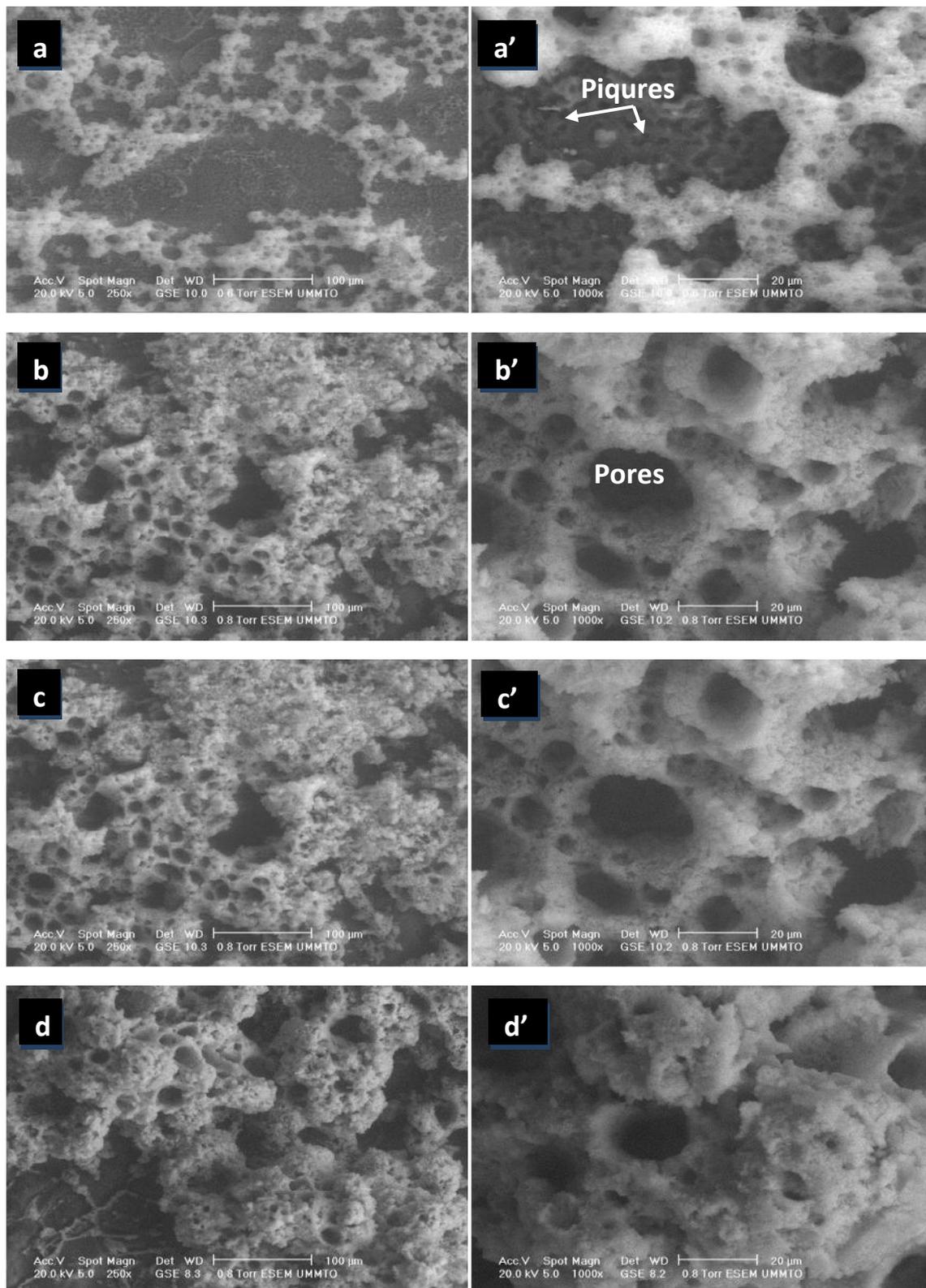


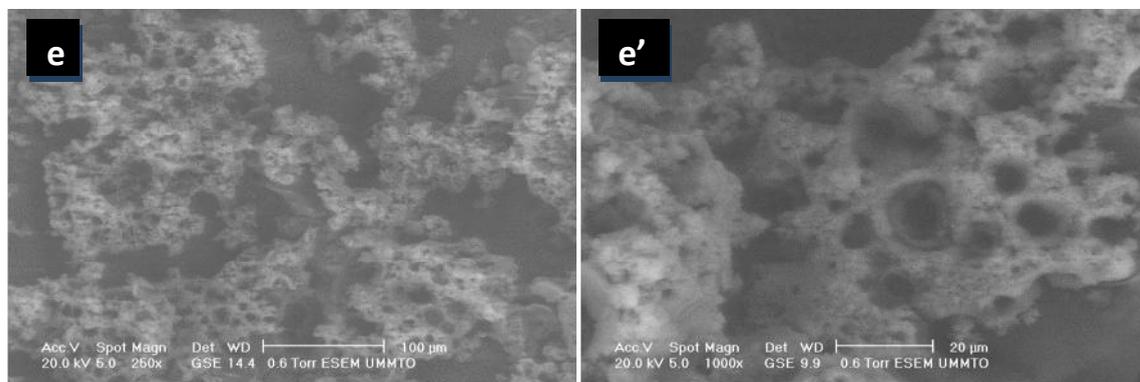


**Figure III.20 :** Images optiques de l'aluminium et de ses alliages après couplage d'un mois, avant décapage: (a)Al, (b) Al-5% Zn, (c) Al-5% Zn-0.22% Sn, (d) Al-5% Zn-0.22% Sn-1.6%Mg, (e) Al-5% Zn-0.22% Sn-2.5%Mg et (a', b', c', d' et e') après décapage.

- D'après ces images, on voit qu'un film épais de produits de corrosion blancs, s'est formé durant le couplage dont l'épaisseur augmente avec l'addition des éléments d'alliage induisant l'augmentation de la corrosion. Ce film est formé par la précipitation des hydroxydes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , dans le cas de Al pur, et d'un mélange d'hydroxyde de Al avec les hydroxydes des éléments ajoutés. Ces produits entourent les piqûres formées, au niveau de la bouche de la piqûre (Fig. I.10), empêchant la dissolution de l'anode de continuer. Ces hydroxydes se transforment après déshydratation (ou séchage), en oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et/ou autres (oxydes des éléments ajoutés) et conduisent à la formation d'un film passif (re-passivation) et très adhérent, d'où la nécessité de nettoyer les surfaces des échantillons avec des solutions décapantes (solution d'acide phosphorique).
- Par contre les images MEB (a', b', c', d' et e') après décapage avec la solution de d'acide phosphorique, on note que les produits de corrosion presque éliminés (il fallait les laissés pour une longue durée une heure a peut près). On peut dire que la solution de d'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est spécifique aux anodes d'aluminium.

Pour plus de précision et d'affinement, des observations au MEB (Figure III.21) des différentes surfaces, ont été effectuées juste après l'analyse optique et avec deux grossissements (100 et 20  $\mu\text{m}$ ).





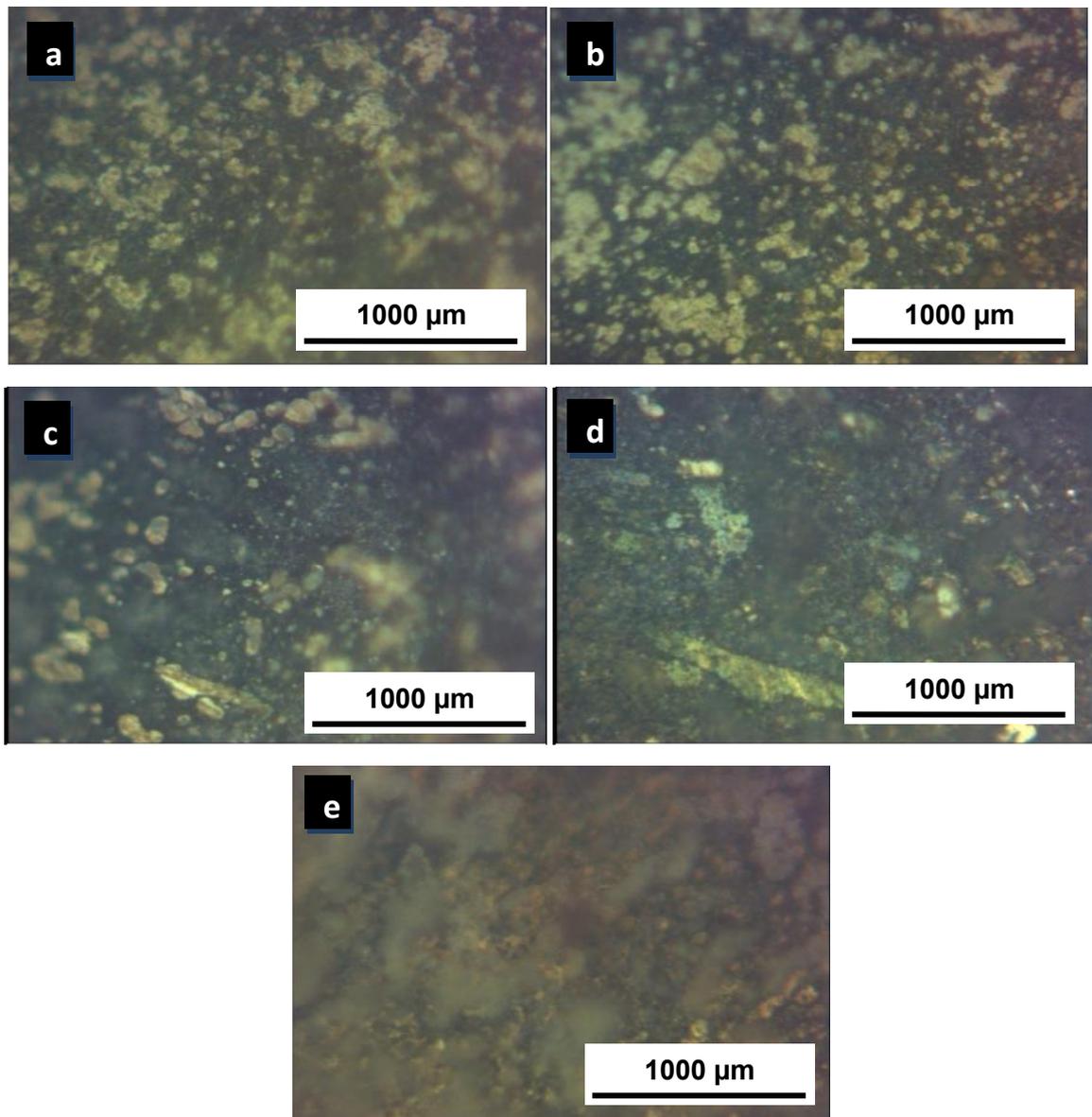
**Figure III.21 :** Microstructures MEB de l'aluminium et de ses alliages après décapage: (a) Al, (b) Al-5% Zn, (c) Al-5% Zn-0.22% Sn, (d) Al-5% Zn-0.22% Sn-1.6%Mg, (e) Al-5% Zn-0.22% Sn-2.5%Mg.

- Pour l'aluminium, (image **(a)**) une corrosion localisée de la surface est observée sous le film blanc de produits de corrosion, du moment que, dans ce cas, le film est moins épais.
- L'alliage AlZn montre (image **(b)**) une corrosion plus importante. Les produits de corrosion forment un film épais et très poreux.
- L'alliage AlZnSn montre un film très épais (image agrandie **(c')**).
- On observe, pour l'alliage AlZnSnMg (images **(d)** et **(e)**), une corrosion plus importante dont les produits finissent par se détachés de la surface.

Toutes ces observations (optique et MEB) ont révélé la présence des produits de corrosion, même après décapage avec la solution de Clarke. Cette dernière n'est donc pas efficace pour éliminer les produits de corrosion à la surface des anodes d'aluminium.

#### ➤ Analyse de la surface de l'acier

La figure III.22 présente les images optiques avec un agrandissement de 1000 µm et les images MEB avec les agrandissements de 100 et 20 µm, des surfaces de l'acier, prises après un mois de couplage dans une solution à 3% en poids de NaCl, avant et après décapage par la solution de Clarke. Les taches blanches correspondent aux produits de corrosion, plus épais dans les alliages AlZnSnMg, et proviennent probablement de ses anodes.

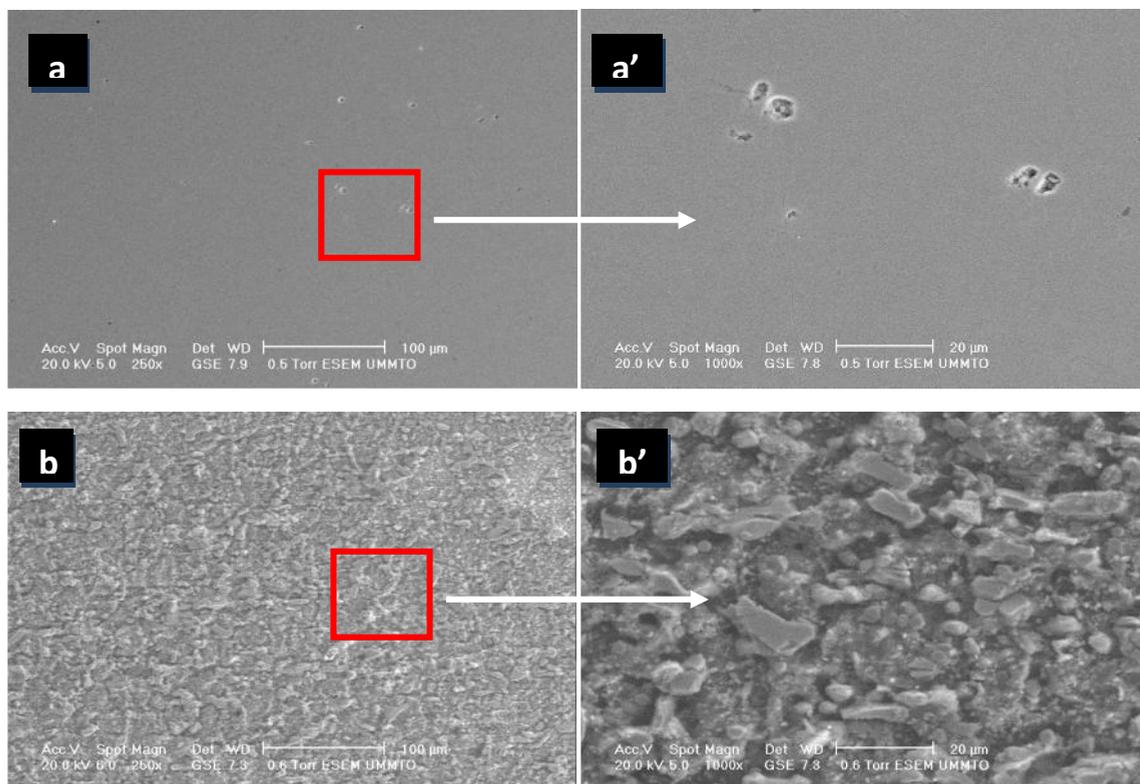


**Figure III.22 :** Images optiques des échantillons d'acier sans décapage, après un mois de couplage avec : **(a)** Al, **(b)** Al-5%Zn, **(c)** Al-5% Zn-0.22%Sn, **(d)** Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, **(e)** Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg.

La figure III.23 présente les observations au MEB des échantillons d'acier avant et après 30 jours d'immersion dans NaCl à 3% en poids, seul et couplés aux anodes d'aluminium et après décapage des produits de corrosion par la solution de Clarke. Les images (a, b) sont présentées avec deux agrandissements (100 et 20 µm).

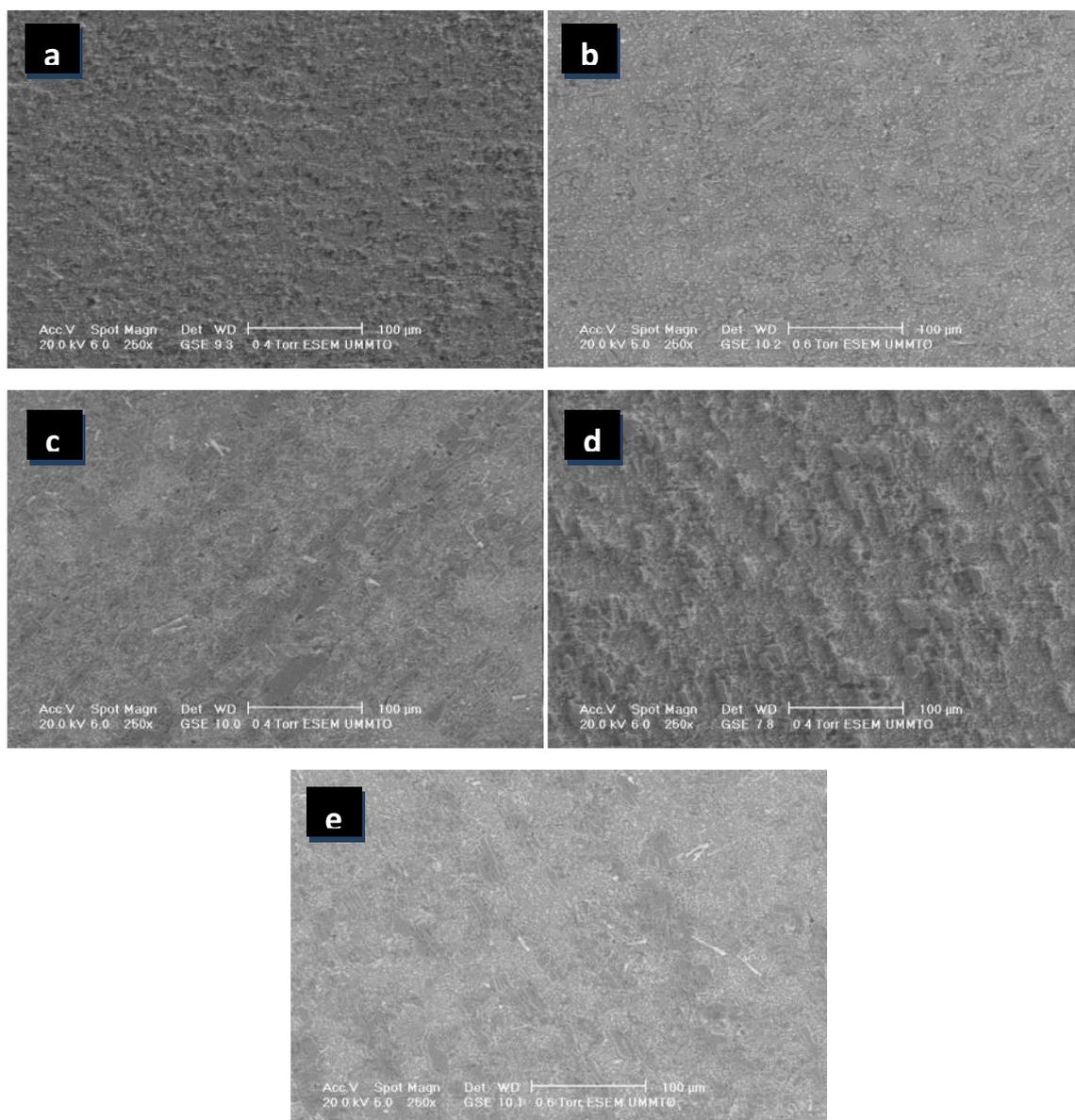
- D'après les images : **(a)** présente l'aspect de la matrice de l'acier, c'est une surface homogène, lisse et ne présente aucune corrosion, contrairement à l'image **(b)**, de la surface de l'acier corrodé librement pendant 30 jours. L'agrandissement de cette

dernière, fait apparaître une corrosion sévère de toute la surface, conduisant à une grande hétérogénéité et une forte rugosité de la surface due à la dissolution de l'acier, et aussi à la formation de piqûres engendrées par l'attaque des chlorures.



**Figure III.23 :** Images MEB des échantillons d'acier seul (a) après polissage et (b) après immersion de 30 jours dans NaCl à 3%.

Par contre les images MEB (a, b, c, d et e) de la figure III.24 de l'acier protégé par les anodes d'aluminium, révèlent des surfaces différentes des précédentes (Figure III.23b sans protection). Après décapage avec la solution de Clarke, les produits de corrosion ne sont plus observés sur ces images à part une légère rugosité. On peut dire que la solution de Clarke est spécifique à l'acier, car elle a éliminé tous les produits de corrosion formée à la surface de ces échantillons.



**Figure III.24 :** Images MEB des échantillons d'acier après 30 jours de couplage avec: (a) Al, (b) Al-5%Zn, (c) Al-5%Zn-0.22%Sn, (d) Al-5%Zn-0.22%Sn-1.6%Mg, (e) Al-5%Zn-0.22%Sn-2.5%Mg, dans une solution à 3% en poids de NaCl.

Comparant les résultats de ce présent travail, il est à conclure qu'une bonne corrélation est obtenue entre les différentes méthodes utilisées (électrochimiques et non électrochimiques)

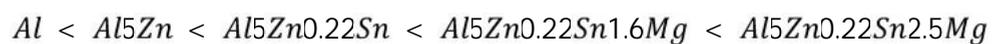
# *Conclusion générale*

---

L'objectif principal de ce mémoire était d'évaluer la protection cathodique de l'acier par différentes anodes sacrificielles à base d'aluminium (Al, Al-5%Zn, Al-5%Zn-0.22%Sn, Al-5%Zn-0.22%Sn-x%Mg) dans une solution à 3% en poids de NaCl au moyen de différentes techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, chronoampérométrie, voltampérométrie, et le diagramme d'Evans) et transitoires (SIE), ainsi que par des techniques non électrochimiques (microscopie optique et électronique à balayage MO et MEB) et la méthode gravimétrique.

Les différents résultats obtenus par les techniques électrochimiques en fonction du temps d'immersion (24 h et un mois) sont en bonne corrélation et ont montrés que l'ajout des éléments d'addition (Zn, Sn et Mg) à l'aluminium :

- ✓ déplacent le potentiel galvanique des couples vers des valeurs très électronégatives et inférieures au potentiel de protection indiquant une bonne protection de l'acier,
- ✓ augmente le courant galvanique ainsi que l'efficacité dans l'ordre suivant :



- ✓ décalent les valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs d'autant plus négatives qui signifie que les alliages deviennent actifs et augmentent les densités de courants de corrosion indiquant l'augmentation des vitesses de dissolution des alliages.

D'après ces résultats on a constaté que l'anode à 2.5% Mg s'avère de meilleure composition et peut être utilisée avec succès comme anode sacrificielle pour la protection de l'acier vu son  $i_g$  élevée,  $E_g$  et  $E_{corr}$  très négatifs.

La technique électrochimique transitoire (EIS), appliquée à l'acier et aux anodes après l'arrêt d'un mois de couplage galvanique, a montré que l'ajout des éléments d'addition diminue la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et augmente la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) ce qui indique une augmentation de la dissolution de l'acier et confirme l'augmentation de l'activité des alliages d'aluminium.

La méthode gravimétrique nous a permis de confirmer la dissolution des anodes utilisées qui se sacrifient pour protéger l'acier.

## *Conclusion générale*

---

Les calculs de la protection cathodique ont révélés une bonne protection de l'acier par les anodes d'aluminium utilisés.

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) et par microscope optique (MO), ont confirmés l'activité des anodes par l'augmentation du phénomène de piqûration conduisant à une dissolution uniforme et cela avec l'ajout des éléments d'addition et présence des précipités plus au moins épais. Tandis que les surfaces d'acier ont été protégées par comparaison à la surface de l'acier laissé en corrosion libre.

- Les résultats de ce présent travail issus des différentes techniques utilisées (électrochimiques et non électrochimiques) sont en bon accord.
- L'alliage à 2.5% Mg donne une meilleure durée de vie et une meilleure efficacité tant qu'anode dans la protection cathodique d'installations en acier immergées dans un milieu corrosif contenant des chlorures, tel l'eau de mer.

En perspective nous proposons dans le cadre de la poursuite de ce travail :

- Etude de la protection cathodique pour des temps d'immersion de longue durée (deux mois et plus).
- Etude de l'effet combiné de la protection cathodique par ces anodes sacrificielles et par courant imposé.
- Etudier l'effet de quelques paramètres physico-chimiques : température, pH, et agitation ou écoulement de l'électrolyte.
- Suivre cette étude dans l'eau de mer réelle ou dans un milieu acidifiée.
- Elaboration d'autres anodes d'aluminium avec l'ajout d'autres éléments comme In, Ti, Ba....etc.
- Faire des analyses EDS et DRX des anodes pour déterminer les pourcentages des éléments dans les différentes phases formés.

Annexe I

TYPE DE MATERIAUX  TYPE OF MATERIALS	Potential difference (VOLT)																DIRECTION OF CORROSION
	+0,25	+0,20	0,00	-0,15	-0,20	-0,30	-0,35	-0,45	-0,50	-0,55	-0,70	-0,75	-1,05	-1,10	-1,60		
	Platine (Pt), Cr (Au), Graphite (C)	Rhodium	Argent (Ag)	Titane (Ti)	Acier, Inox - 18% Chrome, 8% nickel (passif) (Cr)	Monel, Nickel (Ni), Cuivre (Cu)	Acier chromé (18%), Laiton (La)	Chrome / Acier, Inox - 13% chrome (passif) (Cr)	Etain (Sn)	Acier, Inox - 13% Chrome (actif)	Fer (Fe)	Aluminium (Al)	Acier galvanisé / Galvanic steel	Zinc (Zn)	Alliages de Magnésium / Magnesium alloys	CATHODE	
Différence De Potentiel / Potential difference (VOLT)	+0,25	+0,20	0,00	-0,15	-0,20	-0,30	-0,35	-0,45	-0,50	-0,55	-0,70	-0,75	-1,05	-1,10	-1,60	DIRECTION OF CORROSION ↑ CATHODE ↓ ANODE	
Platine (Pt), Cr (Au), Graphite (C)	0	0,05	0,25	0,4	0,45	0,55	0,6	0,7	0,75	0,8	0,95	1	1,3	1,35	1,85		
Rhodium	0,05	0	0,2	0,35	0,4	0,5	0,55	0,65	0,7	0,75	0,9	0,95	1,25	1,3	1,8		
Argent (Ag)	0,25	0,2	0	0,15	0,2	0,3	0,35	0,45	0,5	0,55	0,7	0,75	1,05	1,1	1,6		
Titane (Ti)	0,4	0,35	0,15	0	0,05	0,15	0,2	0,3	0,35	0,4	0,55	0,6	0,9	0,95	1,45		
Acier, Inox - 18% Chrome, 8% nickel (passif) (Cr)	0,45	0,4	0,2	0,05	0	0,1	0,15	0,25	0,3	0,35	0,5	0,55	0,85	0,9	1,4		
Monel, Nickel (Ni), Cuivre (Cu)	0,55	0,5	0,3	0,15	0,1	0	0,05	0,15	0,2	0,25	0,4	0,45	0,75	0,8	1,3		
Acier chromé (18%), Laiton (La)	0,6	0,55	0,35	0,2	0,15	0,05	0	0,1	0,15	0,2	0,35	0,4	0,7	0,75	1,25		
Chrome / Acier, Inox - 13% chrome (passif) (Cr)	0,7	0,65	0,45	0,3	0,25	0,15	0,1	0	0,05	0,1	0,25	0,3	0,6	0,65	1,15		
Etain (Sn)	0,75	0,7	0,5	0,35	0,3	0,2	0,15	0,05	0	0,05	0,2	0,25	0,55	0,6	1,1		
Acier, Inox - 13% Chrome (actif)	0,8	0,75	0,55	0,4	0,35	0,25	0,2	0,1	0,05	0	0,2	0,25	0,55	0,6	1,1		
Fer (Fe)	0,95	0,9	0,7	0,55	0,5	0,4	0,35	0,25	0,2	0,2	0	0,05	0,35	0,4	0,9		
Aluminium (Al)	1	0,95	0,75	0,6	0,55	0,45	0,4	0,3	0,25	0,25	0,05	0	0,3	0,35	0,85		
Acier galvanisé / Galvanic steel	1,3	1,25	1,05	0,9	0,85	0,75	0,7	0,6	0,55	0,55	0,35	0,3	0	0,05	0,55		
Zinc (Zn)	1,35	1,3	1,1	0,95	0,9	0,8	0,75	0,65	0,6	0,6	0,4	0,35	0,05	0	0,5		
Alliages de Magnésium / Magnesium alloys	1,85	1,8	1,6	1,45	1,4	1,3	1,25	1,15	1,1	1,1	0,9	0,85	0,55	0,5	0		

Tableau exprimé suivant les données MIL STD 171.

The board is given according to the characteristics MIL STD 171. [Web05]

## Annexe II

Anode Magnésium	-1600 mV
Acier galvanisé	-1100 mV
Anode Aluminium	-1050 mV
Anode Zinc	-1030 mV
Embase Aluminium	-700 mV
Aluminium 5000+	-650 mV
Acier doux	-650 mV
Acier inox actif*	-550 mV
Laiton	-350 mV
Cuivre	-330 mV
Etain	-320 mV
Soudure	-320 mV
Bronze	-280 mV
Plomb	-220 mV
Nickel	-150 mV
Acier inox passif*	-50 mV

*Schéma du classement des alliages en eau de mer, dans l'ordre de leur potentiel.*

## Annexe III

	Magnésium	Aluminium	Zinc
$E^{\circ}$ (V)	-1.5	-1.28	-0.76
$E_{cor}$ dans le sol (V)	-1.1 à -1.3	-0.6 à -0.9	-0.6 à -0.8
potentiel par rapport à l'acier (V)	-0.6	-0.3	-0.2
capacité théorique (Ah/dm <sup>3</sup> )	3840	8050	5840
rendement (%)	50	80	90
masse pouvant fournir 0.1 A pendant 10 ans (kg)	8	3.7	12

*Caractéristiques des anodes sacrificielles les plus utilisées pour la protection de l'acier*

[Land93].

*Annexe IV*

Milieu électrolytique	Densité de courant
<b>Sols :</b>	
a) sol sec	10 mA/m <sup>2</sup>
b) sol humide agressif	jusqu'à 30 mA/m <sup>2</sup>
<b>Acier enrobé de béton :</b>	0,1 mA/m <sup>2</sup> (prévention)
a) béton de bonne qualité	1 mA/m <sup>2</sup>
b) béton dégradé	10 mA/m <sup>2</sup> (curatif)
<b>Eaux douces :</b>	
a) eau froide en mouvement	150 mA/m <sup>2</sup>
b) eau chaude aérée	50 mA/m <sup>2</sup>
<b>Eau de mer</b>	60 à 220 mA/m <sup>2</sup>
<b>Fonds marins</b>	25 mA/m <sup>2</sup> (initial) 20 mA/m <sup>2</sup> (maintien)

*Les valeurs de densités de courants de protection. [Norm04]*

## Références bibliographiques

---

- [Amir10] S. Amira, M-C. Gagon, D. Gallant, L. Charron, Guide de solutions pratiques permettant de contrer la corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier dans le domaine du transport terrestre, CNRC-NRC, Canada (2010).
- [Ashw10] V. Ashworth, Principles of cathodic protection, (2010).
- [ASTM90] ASTM G1 -90- American Society for Testing and Materials, "Standard Practice for preparing, cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimen"; 8 pages; 1999.
- [Bess09] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. E. Mayer, M. Ebert and W. J. Lorenz. Electrochim. Acta, 37, 12 (1992) 2283.
- [Boug08] D. Boughrara , Université de Tizi-Ouzou, Thèse Doctorat , (2008).
- [Boun93] M. Bounoughaz, *Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électro raffinage*, Mémoire de Maitre de Science, Ecole des Gradues, Université LAVAL, (1993) 23 – 25.
- [Bouz11] D. Bouzidi, Mémoire de maîtrise, Ecole de technologie supérieure, Université du Québec, (2011).
- [Brug84] G. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J. H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275
- [Comi86] Comité des techniciens, la protection cathodique, guide pratique, Edition OPHRYS, Parie, (1986).
- [Cote09] M. Cote, « *Formation galvanoplastie* », niveau 2 (2009).
- [Delt55] E. Deltombe, M. Pourbaix , "Comportement électrochimique de l'aluminium. Diagramme d'équilibre E-pH du système Al-H<sub>2</sub>O à 25°C. "Rapport technique RT.42, Cebelcor, (1955).
- [Diard96] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann Editeurs des sciences et des arts, Paris, (1996).

[Elen05] Elena. Luminita, DIN-STTRBU, *comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobiles pour la fabrication de radiateur de chauffage*, Thèse de Doctorat INSA de Lyon, (2005) PP46-48.

## *Références bibliographiques*

---

[Etht09] Ethteram. A. Norr, Mater. Chem and Phys. 114 (2009) 533.

[Gabr91] C. Gabrielli : Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie.  
*Surf. Sci. Spectra*, 159, 24–34 (1991).

[Gadd04] H.A. Gaddock, A.D. Hamman, S. Caid, “The development and application of a preferential weld protection corrosion inhibitor for topsides gas producing facility under high shear and sweet conditions” Corrosion, Naceinternational (2004).

[Gast02] S. Gastaud, « *Influence de l'état du revêtement hydrocarburé sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz* », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002) N° D'ordre 02 I SAL 009.

[Geef85] R. Geef, *Instrumental Methods in Electrochemistry* (vol. 2). New York : John Wiley & Sons, (1985)

[Guye09] J. P.Guyer, P.E., R.A., Fellow ASCE, Fellow AEI, *An Introduction to Cathodic Protection* (2009).

[Hack90] H.P. Hack, D. Taylor, *Metals handbook, Corrosion*, 13 (1990) 234-38, ASM., Metals Park, Ohio.

[Hand87] American Society for Metals, *Metals Handbook 9th Edition*, vol.13, Corrosion, (1987), P.30-33

[He11] J-G. He, J-B. Wen, X-D. Li, G-W. Wang, C-H. Xu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of china*, 21 (2011) 1580-1586.

[Huko02] M. Hukovic-Metikos, R. Babic, Z. Gutac, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 35.

[Jaub2004] L. Jaubert, Thèse de doctorat, *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*, Univ. Lyon–France (2004).

[Jing09] M. Jingling, W. Jiuba, L. Xudong, Z. Shengli, Y. Yanfu, Influence of Mg and Ti on the microstructure and electrochemical performance of aluminium alloy sacrificial anodes, *Rare Metals*, 28 (2009) 187-192.

## *Références bibliographiques*

---

[Jing10] M.A. Jingling, Wen Jiuba, L.I. Gengxin, X.V. Chunhua, The corrosion behavior of Al-Zn-In-Mg-Ti alloy in NaCl solution, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 534-539 .

[Khad12] F. Khadim, Al. Sulani, J.N. Nabat, *Journal of American Science*, 6 (2012) 8.

[Khir14] S. Khireche, D. Boughrara , A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim, *Corrosion Science*, 87 (2014) 504–516.

[Krug01] J. Kruger, *Electrochemistry of corrosion*, *Electrochemistry Encyclopedia*, (2001).  
<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c02-corrosion.htm>

[Land93] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993), 553 p. ISBN 2-88074-245-5.

[Lame2014] S. Lameche-Djeghaba , A. Benchettara ,F. Kellou , V. Ji, Arab, *J. Sci. Eng.* 39 (2014) 113–122.

[Lart07] L. Lartundu-Rojas, influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, thèse de docteur, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2007).

[Liao98] C.M. Liao, J. M. Olive, *Corrosion*, 54 (1998) 451-59.

[Lien86] E. L. Liening, « Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, *Process industries corrosion* », NACE, Houston, (1986) PP. 85 –122.

[Mekk04] M. Mekkidaouadji, « *les techniques de mesure de la vitesse de corrosion* », *séminaire, école d'ingénieur de boumerdes, Dépt. Chimie et environnements* » LAP du 20 au 24 mars (2004), p 11, p 52-80.

- [Mend03] C. Mendibide, *caractérisation de revêtements PVD nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique. Aspect chimiques, mécaniques et tri biologiques*, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2003) N° d'ordre 03ISAL0039 PP, 34-43.
- [Mepl04] J.Meplede, J.Randon, 100 manipulations de chimie générale et analytique, Editions Bréal, (2004).

## *Références bibliographiques*

---

- [Moha2011] R. Mohammad, Saeriy, K. Ahmad, J. Mater. Sci. Technol., 27 (2011) 785-792.
- [Mous14] S. Moussaoui-Hamoum, Contrôle des paramètres cinétiques de la corrosion d'anodes sacrificielles, Thèse Doctorat de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdes (2014).
- [Muaz11] A. Muazu, S.A. Yaro, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 10(2011), 185-198.
- [Muaz16] A. Muazu, Y.S. Aliyu, M. Abdulwahab, A.P.I. Popoola, J. Marine Sci. Appl. 15 (2016) 15.
- [Norm04] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, « Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique », Presses Polytechniques et universitaires romandes, (2004).
- [Oraz2006] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data*, J. Electrochem Soc. 153 (2006) 129.
- [Paya03] S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I (2003).
- [Petr79] D. Petrocokino, Protection anodique. Protection cathodique, (1979).
- [Pour63] M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C, Tome 1, Editeur Gauthier-Villars (1963).

- [Prie12] W.J. Prieto Yespica, Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [Qi2009] G.T. Qi, Y.B. Qiu, Y.N. Zhao, Q.Z. Cai, Mater. and Corr. 60 (2009) 171.
- [Rahm05] K. Rahmouni, Corrosion et Protection des Bronzes Recouvertes de platine-Etude Electrochimique et spectroscopique de la surface d'objet archéologiques et synthèses d'une patine équivalente sur un bronze du Commerce, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) – Université Ibn Tofail, Maroc (2005).

## *Références bibliographiques*

---

- [Riem05] D.P. Riemer , M.E. Orazem, Corrosion Science 47 (2005) 849–8
- [Sai96] T.M. Sai, Journal of Marine Science and Technology, 4 (1996) 17-21.
- [Sank04] P.Sankara, R. Winston, Testing methods and standards for oil field corrosion inhibitions, 'CANMET, Material technology laboratory, Canada paper n°04424, Nace international, HOUSTON,TX (2004).
- [Shib07] S.M.A. Shibli, Sony George, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7510-7515.
- [Sorr12] C. Sorriano Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles, thèse de docteur, Université de Bourgogne, (2012).
- [Sun13] H. Sun, L. Liu, Y. Li, L. Ma, Y. Yan, Corros. Sci. 77 (2013) 77-87.
- [Tier06] Séverin TIERCE, Etude de la corrosion des alliages d'aluminium brasés constituant les échangeurs thermiques utilisés dans les véhicules automobiles, thèse doctorat Toulouse (2006).
- [Tsur78] T. Tsuru, S. Haruyama, Boshoku Gi Justu, J. Jap. soc. Corro. Engng., 27 (1978) 573.
- [Umor07] L.E. Umoro, O.O. Ige, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 7 (2007) 105-113.

- [Vald01] S. Valdes, J. Genesca, B. Mena, J.A. Juarez-Islas, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 10 (2001) 5.
- [Verv09] I. Vervisch-Fortuné, Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier (2009).
- [Wagn51] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 116
- [Web01] Catalogue Plastimo, Anodes, page 542.  
[http://www.plastimo.com/media/catalog/product/files/c/o/composition\\_anodes\\_fr.pdf](http://www.plastimo.com/media/catalog/product/files/c/o/composition_anodes_fr.pdf)
- [Web02] Anodes, [http:// www.agbm.fr](http://www.agbm.fr).

## *Références bibliographiques*

---

- [Web03] J.B. Bushman, Galvanic anode cathodic protection system design, Principl corrosion Engineer, Bushman & Associates, Inc Medina, Ohio USA.  
[http://www.bushman.cc/pdf/galvanic\\_anode\\_system\\_design.pdf](http://www.bushman.cc/pdf/galvanic_anode_system_design.pdf)
- [Web04] P E Francis, cathodic protection  
[http://www.npl.co.uk/upload/pdf/cathodic\\_protection\\_in\\_practise.pdf](http://www.npl.co.uk/upload/pdf/cathodic_protection_in_practise.pdf)
- [Web05] J. Dubois, les couples galvaniques, galvanic potentials  
[http://www.jacquesdubois.com/pdf/introduction/couples\\_galvaniques.pd](http://www.jacquesdubois.com/pdf/introduction/couples_galvaniques.pd)
- [Yati14] M-S D. Yati, M-N. Derman, M-C. Isa, MY. Ahmed, NHN. Yusuff, MM. Muhammad and H. Nain, *J. Materiel. Sci and Engineer*, 60 (2014) pp
- [Zazo08] A. Zazoua, N. Azzouz, An investigation on the use of indium to increase dissolution of AlZn anodes in sea water, *Mater. Des.* 29 (2008) 806-10.
- [Zhan11] X. G. Zhang, Galvanic corrosion, Uhlig's Corrosion Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed., John Willy & Sons (2011).
- [Zhan14] J. Zhang, C. Sun, Z. Yu, J. Cheng, W. Li, J. Duan, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014)5712-21.