

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÈRI DE TIZI OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

de Magister

Réalisé par :

M^{elle} KHIRECHE SORAYA

THEME

*Elaboration et étude de la corrosion des
alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution
à 3% en poids de NaCl*

Devant le jury composé de :

Madame Benbrahim Nassima	Professeur UMMTO	Présidente
Monsieur Khelifa Abdella	Professeur U.S.D Blida	Examineur
Madame Mezeghrane Lamia	M.C. A. UMMTO	Examineur
Monsieur Saïdi Djaffar	Directeur de Recherche CRND	Examineur
Monsieur Kadri Abdelaziz	Professeur UMMTO	Rapporteur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Monsieur Abdelaziz KADRI.

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

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

Je remercie Madame le professeur **Nassima BENBRAHIM** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Mr KHELIFA Abdellah Professeur à l'Université de Blida.

Madame Mezeghrane Lamia, Maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Monsieur Saïdi Djaffar, Directeur de Recherche CRND.

Je remercie très sincèrement Mr **S.Benterfaia**, maître de Recherche CRND, pour son aide. Ainsi que l'équipe de fonderie d'aluminium de la SNVI de Rouiba pour leur accueil et pour leur disponibilité, L'analyse micrographique par le MEB a été faite par monsieur **Saïfi Amirouche** que je remercie vivement pour son aide.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire particulièrement Madame **D.Mohellebi**, et mes amies K.Lamia K.Nadia, I.Naima,.....

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

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenue, mes chers frères et sœurs pour leur aide et leur soutien particulièrement ma petite sœur **Tady** et petit frère **Yanis**, mes très chers grands parents ainsi que tous mes oncles et toutes mes tantes Djamilia, Houria, Djedjiga.....et particulièrement ma tante **Malika** pour ces encouragements et son soutien tout au long de mes études, ainsi qu'à leurs maris Dr H.Aouadi, H.Boughanem.....et particulièrement un grand merci à **F.Kardache** pour son aide.

A vous tous, **ma famille**, je dédie ce modeste travail en espérant avoir été, et continuer d'être, à la hauteur des espoirs que vous avez placés en moi.

Sommaire

Sommaire

Liste des symboles.....	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux.....	VI

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I I'Aluminium et Ses Alliages

I. 1. Généralités sur l'aluminium	3
I. 1. 1. Historique.....	3
I. 1. 2. Fabrication d'aluminium.....	3
I. 1. 2. 1. Production d'alumine.....	3
I. 1. 2. 2. Production de l'aluminium.....	3
I. 1. 3. Principales caractéristiques de l'aluminium.....	3
I. 1. 3. 1. Masse volumique.....	4
I. 1. 3. 2. Résistance à la corrosion.....	4
I. 1. 3. 3. La conductibilité électrique.....	4
I. 1. 3. 4. Propriétés mécaniques.....	4
I. 1. 3. 5. Propriétés optiques.....	4
I. 1. 3. 6. Module d'élasticité.....	5
I. 1. 3. 7. Ténacité.....	5
I. 1. 3. 8. Résistance à la fatigue.....	5
I. 1. 3. 9. Propriétés à chaud.....	5
I. 1. 4. Propriétés physique de l'aluminium.....	5
I. 1. 5. Métallurgies d'aluminium et ses alliages.....	6
I. 1. 5. 1. Classification et désignation de l'aluminium et ses alliages.....	6
I. 1. 5. 1. 1. Classification.....	6
I. 1. 5. 1. 2. Diagramme d'équilibre des phases.....	11
I. 2. Corrosion d'aluminium et ses alliages.....	12
I. 2. 1. Généralités.....	12
I. 2. 1. 1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium.....	12
I. 2. 1. 2. Potentiel de dissolution de l'aluminium et ses alliages.....	13
I. 2. 1. 3. Diagramme potentiel - pH (Pourbaix).....	14
I. 2. 1. 4. Comportement électrochimique d'aluminium.....	16
I. 2. 1. 5. L'aluminium métal passif.....	17
I. 2. 1. 5. 1. Structure du film d'oxyde naturel.....	17
I. 2. 1. 5. 2. Influence des éléments d'alliage et addition.....	18
I. 2. 1. 5. 3. Variétés allotropiques.....	18
I. 2. 1. 5. 4. Passivation de l'aluminium et le PH.....	19
I. 2. 2. Formes de corrosion de l'aluminium.....	19
I. 2. 2. 1. Corrosion généralisée ou uniforme.....	20
I. 2. 2. 2. Corrosion localisée.....	20
I. 2. 2. 2. 1. Corrosion par piqûre.....	20
I. 2. 2. 2. 2. Corrosion filiforme.....	23
I. 2. 2. 3. Corrosions structurales.....	23
I. 2. 2. 3. 1. Corrosion intergranulaire.....	24
I. 2. 2. 3. 2. Corrosion feuilletante (ou exfoliante).....	24
I. 2. 2. 3. 3. Corrosion sous tension (ou sous contrainte).....	25

I. 2. 2. 4. Corrosion galvanique.....	26
I. 2. 2. 4. 1. Conditions de la corrosion galvanique.....	26
I. 2. 2. 4. 2. Paramètres de la corrosion galvanique.....	27
I. 2. 2. 4. 3. Influence des éléments d'alliages sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages.....	29
I. 2. 2. 5. Protection cathodique.....	32
I. 2. 2. 5. 1. Protection par anodes sacrificielles.....	32
I. 2. 2. 5. 2. Protection par courant imposé.....	37
I. 2. 2. 5. 3. Critères de choix.....	37
I. 2. 2. 5. 4. Domaine d'application.....	37

Chapitre II

Aspects Théoriques

II. 1. Aspect thermodynamique.....	39
II. 1. 1. Interface métal /solution.....	39
II. 1. 1. 1. Distribution de charges.....	39
II. 1. 1. 2. Description de la double couche.....	39
II. 1. 2. Notion de potentiel.....	40
II. 1. 2. 1. Tension d'électrode.....	40
II. 1. 2. 2. Électrode de référence.....	41
II. 1. 2. 3. Mesure des potentiels standards.....	42
II. 1. 2. 4. Potentiel d'équilibre.....	43
II. 1. 2. 5. Potentiel de corrosion.....	44
II. 2. Aspect cinétique.....	45
II. 2. 1. Surtension électrochimique.....	45
II. 2. 1. 1. Électrode simple.....	45
II. 2. 1. 2. Electrode multiple ou mixte.....	47
II. 2. 2. Mécanisme des réactions électrochimiques.....	48
II. 2. 2. 1. Cinétique contrôlée par le transfert de charge.....	49
II. 2. 2. 1. 1. Relation de Butler Volmer.....	50
II. 2. 2. 2. Contrôle mixte de la cinétique (régime activation et diffusion).....	51
II. 2. 3. Détermination des paramètres cinétiques.....	53
II. 2. 3. 1. Pentes de Tafel.....	53
II. 2. 3. 2. Détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation.....	55
II. 2. 4. Etude du couplage galvanique.....	56
II. 2. 4. 1. Théorie électrochimique de la corrosion galvanique.....	56

Chapitre III

Méthodes et Procédures Expérimentales

III. 1. Élaboration des échantillons.....	61
III. 1. 1. Mode d'élaboration.....	61
III. 1. 2. Microstructure.....	62
III. 2. Techniques de mesures électrochimiques.....	63
III. 2. 1. Cellules électrochimiques.....	63
III. 2. 2. Les électrodes.....	63
III. 2. 3. Solution corrosive.....	64
III. 2. 4. Dispositif de mesure.....	64
III. 2. 5. Méthodes d'études.....	65

III. 2. 5. 1. Chronopotentiométrie.....	65
III. 2. 5. 2. Courbe de polarisation potentiodynamique.....	65
III. 2. 5. 3. Couplage galvanique.....	65
III. 2. 5. 4. Mesures d'impédance électrochimique.....	67
III. 2. 5. 4. 1. Principe.....	67
III. 2. 5. 4. 2. Représentation de l'impédance.....	70
III. 2. 5. 4. 3. Schéma électrique équivalent.....	71

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV. 1. Microstructure.....	80
IV. 1. 1. Microstructure des surfaces d'aluminium et ses alliages.....	80
IV. 1. 2. Microstructure des surfaces après attaque chimique.....	82
IV. 2. Etude électrochimique.....	83
IV. 2. 1. Potentiel en circuit ouvert.....	83
IV. 2. 2. Observations microscopiques des matériaux après essais de corrosion.....	85
IV. 2. 3. Etude de la caractéristique courant-tension.....	87
IV. 2. 3. 1. Influence du temps d'immersion.....	87
IV. 2. 4. Etude par impédance électrochimique.....	94
IV. 2. 4. 1. Influence de la vitesse rotation.....	94
IV. 2. 4. 2. Influence de la composition de l'alliage.....	104
IV. 2. 5. Essais de couplage galvanique des matériaux élaborés avec une électrode d'acier ordinaire.....	109
IV. 2. 5. 1. Couplage galvanique des matériaux durant deux jours	109
IV. 2. 5. 1. 1. Mesures du potentiel et courant de couplage.....	109
IV. 2. 5. 2. Couplage galvanique des matériaux durant deux mois.....	111
IV. 2. 5. 2. 1. Mesure du potentiel galvanique	112
IV. 2. 5. 2. 2. Analyse de surface des électrodes après 2 mois d'immersion dans NaCl.....	113
IV. 2. 5. 2. 3. Analyse de surface des électrodes après 2 mois de couplage électrique avec l'acier.....	114
Conclusion Générale.....	119
Références Bibliographiques.....	121

Liste des symboles

<i>Symboles</i>	<i>Signification</i>
E	Tension relative (V).
E₀	Tension normale(V).
E_{éq}	Potentiel d'équilibre d'une électrode(V).
ΔΦ_{abs,él}	La tension absolue de l'électrode considérée (V).
ΔΦ_{abs,Réf}	La tension absolue de l'électrode de référence (V).
E_{corr}	Potentiel de corrosion (V).
E_M	Tension mixte(V).
E_{corr}^A, E_{corr}^C	Potentils de corrosion des deux métaux qui constituent la pile galvanique (V).
E_g	Potentiel galvanique(V).
E_{corr}^A	Potentiel de corrosion de l'anode.
E_{corr}^C	Potentiel de corrosion de la cathode.
η	Surtension(V).
Π	Polarisation(V).
η_{trm}	Surtension de transfert de masse (V).
η_{chim}	Surtension chimique(V).
η_{tc}	Surtension de transfert de charge(V).
η_T	Surtension totale(V).
I	Intensité de Courant (A).
I_g	Intensité de courant galvanique (A).
I_d	Intensité de courant de dissolution(A).
I_a^A	Intensité de courant anodique de l'anode(A).
I_c^A	Intensité de courant cathodique de l'anode(A).
I_a^C	Intensité de courant anodique de la cathode(A).
I_c^C	Intensité de courant cathodique de la cathode(A).
I₀₂^A, I₀₂^C	Intensité de courant limite de diffusion d'oxygène de l'anode et la cathode (A).
I_F	Intensité de courant faradique(A).
I_C	Intensité de courant capacitif(A).
i	Densité de courant (A.cm ⁻²).
i₀	Densité de courant d'échange (A.cm ⁻²).
i_a	Densité de courant anodique (A.cm ⁻²).
i_c	Densité de courant cathodique (A.cm ⁻²).
i_{corr}	Densité de courant de corrosion (A.cm ⁻²).
i_{l,a}	Densité de courant limite de diffusion dans la branche anodique (A.cm ⁻²).
i_{l,c}	Densité de courant limite de diffusion dans la branche cathodique (A.cm ⁻²).
i_{corr}^A	Densité de courant de corrosion de l'anode (A.cm ⁻²).
i_{corr}^C	Densité de courant de corrosion de la cathode (A.cm ⁻²).
R_p	Résistance de polarisation Ω.cm ² .
R_{tc}	Résistance de transfert de charge Ω.cm ² .
R_s	Résistance de la solution Ω.cm ² .
R_A	Résistance de l'anode Ω.
R_C	Résistance de la cathode Ω.
R_{ext}	Résistance extérieure Ω.
C⁰_{ox}, C⁰_{Réd}	Concentrations au sein de la solution mol/l.
a_{Ox}	L'activité des espèces oxydées (réactifs).
a_{Red}	L'activité des espèces réduites (produits).
D₀ et D_R	Les coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur.

Liste des symboles

Symboles	Signification
k_a et k_c	Constantes de vitesse des réactions anodique et cathodique respectivement.
α_a	Coefficients de transfert anodique.
α_c ou β	Coefficients de transfert cathodique.
b_a	Pente anodique de Tafel V/décade.
b_c	Pente cathodique de Tafel V/décade.
C_{dc}	Capacité de double couche $F.cm^2$.
f	Fréquence Hertz.
φ	Déphasage Rad.
Z	Impédance $\Omega.cm^2$.
$Re(Z)$, ou Z'	Partie réelle de l'impédance $\Omega.cm^2$.
$Im(Z)$, ou Z''	Partie imaginaire de l'impédance $\Omega.cm^2$.
Z_w	Impédance de Warburg $\Omega.cm^2$.
J	Unité imaginaire.
σ	Coefficient de Warburg.
R	La constante des gaz parfaits (8,314 J / K.mole).
F	Nombre de faraday (96500 c/mole).
T	Température absolue (degrés Kelvin (K)).
n	Nombre d'électrons échangés.
S	Surface de l'électrode (cm^2).
S_c/S_a	Rapport de surface Cathodique/ Anodique.
Ω	Vitesse de rotation ($tr.min^{-1}$).
m/f	Interface metal/film.
f/s	Interface film/solution.

Liste des figures

Chapitre I : l'Aluminium et ses alliages

Figure I. 1	Diagramme d'équilibre des phases du système AlZn[3].....	12
Figure I. 2	Diagramme E-pH du système Al-H ₂ O à 25°C (M.POURBAIS) [2].....	15
Figure I. 3	Diagramme expérimental E-pH de l'alliage d'aluminium 5086 en milieu chloruré.(les lignes pointillées rappellent le diagramme de Pourbaix de l'aluminium)[2].....	16
Figure I. 4	Vitesse de dissolution de l'alumine en milieu aqueux en fonction du pH [2].....	19
Figure I. 5	Mécanisme de la piqûration de l'aluminium [4].....	21
Figure I. 6	Corrosion filiforme de l'aluminium peint [5].....	23
Figure I. 7	Corrosion intergranulaire[5].....	24
Figure I. 8	Corrosion feuilletante de l'alliage 7020[5].....	25
Figure I. 9	Fissure de corrosion sous contrainte propagation électrochimique [2].....	25
Figure I. 10	Corrosion galvanique.....	26
Figure I. 11	Evolution de E_{corr} de Al en fonction du % at. d'éléments d'alliage ajouté. (Les % indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages)[6].....	32
Figure I. 12	Influence du rapport en poids Mn/Fe sur le fonctionnement de l'anode Al-Zn-In-Mn. Composition:Zn(4.0-4.6%)In(0.020-0.029%)Mn(0.004-0.35%)Fe(0.06-0.30%)[7].....	35

Chapitre II : Aspects théoriques

Figure II. 1	Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution [1].....	40
Figure II. 2	Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl[2].....	41
Figure II. 3	Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.....	44
Figure II. 4	courbe $i=f(E)$ des deux systèmes lent et rapide.....	47
Figure II. 5	Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode [6].....	49
Figure II. 6	Diagrammes complets $i-E$ et $\log i-E$ d'une réaction électrochimique.....	52
Figure II. 7	Représentation de la relation Butler-Volmer (droites de Tafel).....	54
Figure II.8	Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation.....	55
Figure II. 9	Pile de corrosion : (a) circuit ouvert, (b) circuit fermé.....	57
Figure II. 10	Courbes courant-tension se rapportant au couplage galvanique cas 1.....	60
Figure II. 11	Courbes courant-tension se rapportant au comportement de Tafel au couplage galvanique cas 2.....	60
Figure II. 12	Schéma représentatif des relations courant-tension dans le cas 3.....	60

Chapitre III : Méthodes et Procédures Expérimentales

Figure III. 1	Photographie du microscope électronique à balayage Philips ESEMXL30.....	
Figure III. 2	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.....	62
Figure III. 3	Photographie du montage de mesure des potentiels galvaniques.....	64
Figure III. 4	Schéma du principe d'utilisation d'un potentiostat en ampèremètre à résistance nulle.....	66
Figure III. 5	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude.....	67
Figure III. 6	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec vecteur d'impédance.....	69
		70

Figure III. 7 Diagramme d'impédance dans le plan de Bode avec une seule constante de temps et son circuit équivalent	71
Figure III. 8 Circuit résistance-condensateur en série.....	73
Figure III. 9 Diagramme d'impédance correspondant au circuit RC série ; (a) dans le plan de Nyquist.(b) dans le plan de Bode.....	74
Figure III. 10 Circuit RC//.....	74
Figure III. 11 Diagramme d'impédance d'un circuit RC//. (a) représentation dans le plan de Nyquist ; (b) représentation dans le plan de Bode.....	75
Figure III. 12 Modèle électrique de l'interface métal/solution.....	76
Figure III. 13 Diagramme d'impédance (pour un circuit de Randles) d'un système sous contrôle mixte : diffusion + transfert de charge (sans adsorption).....	77
Figure III. 14 Diagrammes d'impédance pour un système sous contrôle de transfert de charge, associé à une adsorption.....	78
Figure III. 15 Circuit électrique pour la forme générale (a) ; (b) Forme 1 ; (c) Forme 2.....	79

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV. 1 Microstructure de l'aluminium et ses alliages : (a) Al ; (b) Al 5%Zn ; (c) Al5%Zn0.1%Sn ; (d) Al 5%Zn0.2%Sn; (e) Al5%Zn 0.4%Sn.....	80
Figure IV. 2 Image MEB et analyse EDS de l'alliage Al5%Zn0.1%Sn : (a) région foncée, (b) précipité blanc.....	82
Figure IV. 3 Images MEB et analyse EDS des joints de grains après attaque chimique : (a) Al5%Zn,(b)Al5%Zn0.2%Sn.....	83
Figure IV. 4 Chronopotentiogramme de l'aluminium et ses alliages dans une solution à 3% en poids de NaCl enregistrés pour différentes vitesses de rotation : (a) 0 tr.min ⁻¹ ; (b) 500 tr.min ⁻¹ ; (c)1000 tr.min ⁻¹	84
Figure IV. 5 Image MEB de l'aluminium et ses alliages après 24h d'immersion dans une solution à 3% en poids de NaCl. (a)Al pur ,(b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.2%Sn ,(d) Al5%Zn0.4%Sn.....	86
Figure IV. 6 Image MEB de la surface Al5%Zn0.4%Sn après 24h immersion dans une solution de 3% NaCl : (a) electrode fixe ($\Omega=0$ tr.min ⁻¹), (b) $\Omega=1000$ tr.min ⁻¹	87
Figure IV. 7 Courbes de polarisation i-E de l'aluminium et ses alliages dans une solution de NaCl à 3% en poids. $\Omega = 0$. Influence du temps d'immersion. (a) Al : (b)Al5%Zn ; (c) Al5%Zn0.1%Sn ; (d) Al5%Zn0.2%Sn; (e) Al5%Zn0.4%Sn.....	88
Figure IV. 8 Courbes $E_g = f(t)$ de Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.2%Sn et Al5%Zn0.4%Sn dans NaCl 3%	91
Figure IV. 9 Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.2%Sn après test électrochimique 0.5mV.s ⁻¹ ; temps d'immersion = 24 heures, solution de NaCl à 3% en poids : (a) l'électrode fixe, (b) $\Omega = 1000$ tr.min ⁻¹	93
Figure IV. 10 Modèle schématique de l'état passif de l'aluminium selon[17].....	94
Figure IV. 11 Diagrammes de Nyquist d'aluminium pur tracés à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)2h ; (b)7h ; (c)8h ; (d) 24h.....	95
Figure IV. 12 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn enregistrés pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3%. (a): 2h ; (b): 4h ; (c): 5h ; (d) : 6h ; (e): 7h ; (f) : 24 h. Influence de la vitesse de rotation Ω	98

Figure IV. 13 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn0.1%Sn enregistrés pour différentes vitesses de rotation et pour différents temps d'immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)1h ; (b)3h ; (c)5h ; (d)6 ; (e)24h.....	100
Figure IV. 14 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn0.2%Sn enregistrés pour différents temps d'immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)1h ; (b)2h ; (c)3h ; (d)24. Influence de la vitesse de rotation Ω	102
Figure IV. 15 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn0.4%Sn tracés à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)1h ; (b)2h ; (c)24h.....	103
Figure IV. 16 Diagrammes d'impédance de Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.1%Sn, Al5%Zn0.2%Sn et Al5%Zn0.4%Sn enregistrés au potentiel de corrosion après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids. Influence de la vitesse de rotation Ω	105
Figure IV. 17 Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.1%Sn après 24h d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids.....	109
Figure IV. 18 Courbes $E_g = f(t)$ de Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.2%Sn et Al5%Zn0.4%Sn dans NaCl 3%	109
Figure IV.19 Evaluation temporelle du courant galvanique des anodes Al, Al5%Zn, Al5%Zn 0.2%Sn, Al5%Zn0.4%Sn couplées durant 48 heures à l'acier dans une solution à 3% NaCl.....	110
Figure IV. 20 Variation du potentiel galvanique de Al, Al5%Zn et Al5%Zn0.4%Sn couplées durant 2 mois à l'acier dans une solution à 3% en poids de NaCl.....	112
Figure IV. 21 Image MEB de l'aluminium et ses alliages après 2 mois d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids : (a) Al, (b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.4 %Sn.....	114
Figure IV. 22 Image MEB de Al et ses alliages après 2 mois de couplage à l'acier dans une solution de NaCl à 3% en poids : (a) Al, (b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.4%Sn.....	115
Figure IV. 23 Image MEB d'aluminium et ses alliages après 2 mois de couplage à l'acier dans une solution de NaCl à 3% en poids nettoyés des produits de corrosion : (a) Al, (b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.4%Sn.....	117
Figure IV. 24 Photographies des électrodes d'acier (cathodes) après essais de couplage galvanique dans la solution de NaCl à 3% en poids.....	118
Figure. IV. 25 Photographies de l'anode d'aluminium et ses alliages après 2 mois de couplage à l'acier dans une solution à 3% de NaCl.....	118

Liste des tableaux

Chapitre I : l'Aluminium et ses alliages

Tableau I. 1 Propriétés physiques de l'aluminium [2].....	6
Tableau I. 2 Influence des éléments d'alliages [2].....	8
Tableau I. 3 Familles d'alliages d'aluminium [2].....	9
Tableau I. 4 Qualités des alliages de fonderie.....	11
Tableau I.5 Potentiels de dissolution (V/ECS) dans l'eau de mer en mouvement à 25°C[2]....	14
Tableau I.6 Formes allotropiques d'alumine [2].....	18
Tableau I. 7 Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages [4].....	30
Tableau I. 8 Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques [2].....	31
Tableau I. 9 Potentiel des différentes anodes [7].....	33
Tableau I. 10 effet des éléments d'addition [7].....	36
Tableau I. 11 Comparaison des deux types de protection cathodique : anodes sacrificielles et courant imposé [8].....	38

Chapitre II : Aspects théoriques

Tableau II. 1 Potentiels relatifs de quelques électrodes de référence à 25°C, en V_{ESH} [2].....	41
Tableau II. 2 Potentiels standards de quelques métaux, par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H) [2].....	42

Chapitre III : Méthodes et Procédures Expérimentales

Tableau III. 1 Composition chimique en % massique des alliages élaborés.....	61
---	----

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV. 1 Potentiel en circuit ouvert en (V/ECS) de l'aluminium et ses alliages enregistrés pendant 5 heures d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids.....	85
Tableau IV. 2 Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation de l'aluminium et ses alliages dans la solution de NaCl à 3% en poids. Influence du temps d'immersion, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$	90
Tableau IV. 3 Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation de l'aluminium et ses alliages enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids. $\Omega = 500 \text{ tr.min}^{-1}$	92
Tableau IV. 4 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'aluminium, données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à $T=25^\circ\text{C}$	97
Tableau IV. 5 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn, données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à $T=25^\circ\text{C}$	99

Tableau IV. 6 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn0.1%Sn , données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à T=25°C.....	101
Tableau IV. 7 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn0.2%Sn , données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à T=25°C.....	102
Tableau IV. 8 Valeurs des paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn0.4%Sn. Influence de Ω et du temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à T=25°C.....	103
Tableau IV. 9 Paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédance de l'aluminium et ses alliages, enregistrés au potentiel de corrosion après 24 heures d'immersion dans la solution NaCl à 3% en poids. Influence de Ω	105
Tableau IV. 10 Paramètres cinétiques des électrodes Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.2%Sn et Al5%Zn0.4%Sn couplées à l'acier dans une solution à 3% en poids de NaCl. Durée du couplage: 48 heures. (*) : $\Delta E = E_{corr}(Anode) - E_{corr}(Cathode) $. (**): Cathode.....	111
Tableau IV. 11 Evolution de E_{corr} et E_g de Al, Al5%Zn et Al5%Zn0.4%Sn couplées à l'acier dans une solution à 3% NaCl durant 2 mois.....	113

Introduction Générale

Compte tenu de la présence quasi universelle de l'eau sur la terre, les dégâts occasionnés par la corrosion aqueuse affectent pratiquement tous les domaines de l'activité humaine depuis le bâtiment jusqu'aux installations et appareils les plus sophistiqués tels les avions, les centrales nucléaires ou les circuits électroniques, en passant par les usines chimiques, les installations pétrolières et les matériels en contact avec l'eau de mer,.....

Ces dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporels. Une statistique déjà ancienne estime à 3.5 % du PIB le cout des dommages causés par la corrosion en France. Le cout de remplacement des appareillages endommagés et les manques à gagner occasionnés par des arrêts non programmés font de la lutte contre la corrosion une exigence économique. Elle constitue aussi souvent une exigence de sécurité pour éviter les accidents dus aux ruptures brutales d'appareils corrodés et les pollutions par des fuites de produits dangereux.

Pour lutter contre la corrosion, différents types de solution doivent être envisagées. Le choix de matériaux résistants fait naturellement partie des remèdes mais il est loin d'être le seul. La modification des milieux corrosifs, la protection des surfaces par des revêtements et la protection électrochimique (protection cathodique et anodique) font également partie de l'arsenal des mesures possibles.

Les méthodes de protection électrochimique des matériaux exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire leur vitesse de corrosion en jouant sur le niveau de protection en tout point de l'interface métal- milieu soumis au risque de corrosion. Ces méthodes, quand elles peuvent être appliquées industriellement, s'avèrent généralement peu couteuses et efficaces sur une longue durée.

La méthode de loin la plus employée est *la protection cathodique* qui provoque l'abaissement du potentiel électrochimique du métal jusqu'à un niveau suffisant. Cet abaissement de potentiel est assuré par le couplage électrique de l'ouvrage à protéger avec des anodes galvaniques (ou sacrificielles) constituées en matériau moins noble (systèmes galvaniques) ou par l'injection d'un courant électrique continu (systèmes à courant imposé). Les rares cas de défaillances d'une protection cathodique sur les canalisations enterrées sont dus à l'existence d'un revêtement vieilli constituant localement un écran au courant de protection. Cette technique se développe dans des nouveaux secteurs comme les ouvrages aériens en béton armé.

La première utilisation des anodes sacrificielles fut en 1824 par Humphrey Davy, qui a empêché la corrosion des feuillets de cuivre sur les vaisseaux de guerre par des blocs de zinc et de fer. Mais comme ces blocs ralentissaient les bateaux qui étaient en bois, la technique fut abandonnée. L'arrivée des bateaux avec des coques en fer, vers la fin du 19^{ème} siècle a de nouveau relancé l'intérêt pour la

protection cathodique par anodes sacrificielles. Cette fois-ci la non disponibilité du zinc sur le marché conduisit à l'échec de cette technique. Ce n'est que dans les années 30, avec l'arrivée des navires en acier, que la protection cathodique par anodes sacrificielles à base de magnésium retrouva un essor certain. Le moment était venu pour une recherche sérieuse sur le matériau d'anode.

Les pertes monétaires imputées à tous les problèmes liés à la dégradation des matériaux atteignent des sommes faramineuses. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde.

Les métaux les plus fréquemment utilisés pour la protection cathodique par anodes sacrificielles sont les alliages d'aluminium, magnésium et zinc. Bien que l'aluminium soit relativement nouveau en tant que matériau d'anode, ses avantages économiques (faible coût) et son abondance dans la nature, entre autre, font de lui le matériau le plus utilisé.

Le choix judicieux des métaux qui constitueront l'anode sacrificielle ne s'avère pratiquement pas facile car il dépend essentiellement de plusieurs facteurs, liés au métal lui-même, tels que la structure interne, les propriétés mécaniques et principalement les propriétés physico-chimiques et des facteurs extérieurs tels que la nature du milieu, son pH et la température.

L'objectif de ce travail consiste à étudier différents alliages à base d'aluminium ($Al5\%Zn$ et $Al5\%Zn_x\%Sn$) pouvant être utilisés comme anodes sacrificielles, pour protéger l'acier dans une atmosphère marine qui sera présenté en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux propriétés physico-chimiques des alliages d'aluminium, leur comportement électrochimique dans le milieu marin et les différentes formes de corrosion qui pourront être observées.

Le second chapitre est consacré aux notions électrochimiques où nous développerons les aspects thermodynamique et cinétique associés au procédé électrochimique.

Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales ainsi que les dispositifs de mesure utilisés dans ce travail.

Dans le dernier chapitre, des interprétations des résultats expérimentaux et une application (couplage galvanique des anodes élaborées à l'acier) seront développés. L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

CHAPITRE .I

I. 1. Généralités sur l'aluminium

I. 1. 1. Historique

La première apparition de l'aluminium était en 1854 lors d'une présentation à l'académie des sciences par le chimiste français Sainte-Claire Deville, sous la forme d'un lingot. Cette pièce avait été obtenue par voie chimique. En 1886 il y'a eu l'invention du procédé d'électrolyse [1] de l'aluminium par Paul Héroult (France) et Charles Martin Hall (USA). Depuis, l'aluminium a connu un développement très important grâce notamment à son utilisation dans les industries ayant attiré au transport : aviation, automobile, marine. Il est aussi employé dans l'emballage, le bâtiment, l'électricité, la mécanique....

I. 1. 2. Fabrication d'aluminium

L'aluminium est un métal très répandu sur la terre, c'est le troisième élément après l'oxygène et le silicium. Les bauxites qui sont des roches riches en aluminium (la composition moyenne est de 55% d' Al_2O_3 , 5% SiO_2 , 15% Fe_2O_3 et 25 % de perte au feu) [1], constituent actuellement la source quasi exclusive de ce métal.

I. 1. 2. 1. Production d'alumine

A partir du minerai, on extrait l'alumine par le procédé Bayer. La bauxite est attaquée à chaud, sous pression, par de la soude pour obtenir une liqueur d'aluminate de soude. Après décantation (élimination des oxydes de fer et de silicium), la liqueur restante est envoyée dans des décomposeurs pour la précipitation de l'alumine. L'alumine est récupérée par filtration, puis calcinée.

I. 1. 2. 2. Production de l'aluminium

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine dans de la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone. L'aluminium se dépose au fond de la cuve avec un titre de 99,7% (les principales impuretés étant le fer et le silicium). Plusieurs procédés de raffinage permettent d'obtenir un titre plus élevé sachant que pour fabriquer une tonne d'aluminium, il faut deux tonnes d'alumine et quatre tonnes de bauxite.

I. 1. 3. Principales caractéristiques de l'aluminium

En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2% environ de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau

remarquable. L'aluminium et ses alliages prennent encore aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. Son utilisation s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières.

I. 1. 3. 1. Masse volumique

La masse volumique de l'aluminium est de 2700 kg/m^3 . L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport.

I. 1. 3. 2. Résistance à la corrosion

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. On peut rendre cette couche d'oxyde protectrice plus épaisse par anodisation. L'aluminium et ses alliages peuvent alors être utilisés sans protection supplémentaire comme revêtements extérieurs dans le bâtiment. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium sont sujets à la corrosion par piqûre, la corrosion sous contrainte, la fatigue corrosion, voire la corrosion généralisée. Le degré de l'attaque dépend de l'alliage utilisé et de son état.

I. 1. 3. 3. La conductibilité électrique

La conductibilité électrique de l'aluminium commercial atteint 62 % de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium. Un conducteur en aluminium dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins. L'aluminium conduit très bien l'électricité puisqu'il se place immédiatement après le cuivre dans les métaux communs. Les impuretés et les éléments d'addition ont une influence plus ou moins importante sur la résistivité. La forme sous laquelle ces éléments sont intégrés dans la matrice d'aluminium modifie ses propriétés.

I. 1. 3. 4. Propriétés mécaniques

L'aluminium commercial possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. On peut toutefois les améliorer considérablement par écrouissage, addition d'éléments d'alliage ou traitements thermiques, selon les cas.

I. 1. 3. 5. Propriétés optiques

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium poli est excellent et varie avec la longueur d'onde. Dans le spectre du visible, il est de l'ordre de 85% à 90%, seul l'argent peut faire mieux. Cette propriété peut être améliorée par des traitements de surface comme le polissage et le brillantage. Le pouvoir

émissif de l'aluminium revêtu de sa couche naturelle d'oxyde est très faible, de l'ordre de 5% du corps noir à l'état poli. Cette propriété est utilisée en isolation.

I. 1. 3. 6. Module d'élasticité

Le module d'élasticité est égal à 66,6 GPa pour l'aluminium pur et augmente en présence d'impuretés et d'éléments d'addition. D'un point de vue commercial il est admis pour 69 GPa. Dans le cas des alliages, ce module est compris entre 69 et 72 GPa. La teneur en silicium l'augmente sensiblement de 70 à 82 GPa lorsque la teneur en silicium augmente de 2 à 18%. Le module de torsion est de 25 GPa pour l'aluminium pur; il est de 26 GPa pour l'aluminium commercial. Les caractéristiques mécaniques de traction varient en fonction de:

- conditions de transformation et de moulage
- sensibilité à la trempe
- conditions de moulage
- maintient à chaud.

I. 1. 3. 7. Ténacité

La ténacité ou résistance statique résiduelle à la propagation d'une fissure est une notion très importante en particulier dans le cas des alliages à haute résistance car elle conditionne la fiabilité et la sécurité des structures.

I. 1. 3. 8. Résistance à la fatigue

La résistance à la fatigue à 10^8 cycles est donnée pour chaque alliage dans les tableaux de caractéristiques mécaniques. On détermine le rapport d'endurance comme étant le rapport entre la limite à la fatigue à 10^8 , en contraintes alternées et la charge de rupture en traction:

- 0,35 à 0,45 dans le cas des alliages sans durcissement structural
- 0,25 à 0,35 dans le cas des alliages avec durcissement structural

I. 1. 3. 9. Propriétés à chaud

Les propriétés mécaniques à chaud des alliages d'aluminium diminuent lorsque la température augmente. La nature de l'alliage, la durée du maintien à chaud et la température de maintien sont les paramètres les plus sensibles.

I. 1. 4. Propriétés physique de l'aluminium

Les principales propriétés physiques de l'aluminium non allié sont résumées dans le tableau (I.1)

Tableau I. 1 Propriétés physiques de l'aluminium [2].

<i>Propriété</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur</i>	<i>Remarque</i>
Numéro atomique		13	
Masse volumique ρ	Kg . m ⁻³	2 698	
Point de fusion	°C	660.45	sous 1013 10 ⁻³ bar
Point d'ébullition	°C	2 056	sous 1013 10 ⁻³ bar
Pression de vapeur	Pa	3.7 10 ⁻³	à 927 °C
Energie interne massique u	J . kg ⁻¹	3.98 . 10 ⁵	
Capacité thermique massique C_p	J . kg ⁻¹ . K ⁻¹	897	à 25°C
Conductivité thermique λ	W . m ⁻¹ . K ⁻¹	237	à 27 °C
Coefficient de dilatation linéique α_l	10 ⁻⁶ K ⁻¹	23.1	à 25°C
Résistivité électrique ρ	10 ⁻⁹ Ω . m	26.548	à 25°C
Susceptibilité magnétique K		0.6 . 10 ⁻³	à 25°C
Module d'élasticité longitudinal E	MPa	69 000	
Coefficient de poisson ν		0.33	

I. 1. 5. Métallurgies d'aluminium et ses alliages

I. 1. 5. 1. Classification et désignation de l'aluminium et ses alliages

I. 1. 5. 1. 1. Classification

Les alliages d'aluminium peuvent être classés suivant plusieurs méthodes :

Suivant leur composition chimique :

- l'aluminium à divers degré de pureté ;
- Les alliages avec une classification à partir de l'élément d'alliage principal :
Mn, Si, Mg, Cu, Zn.

Suivant le mode de fabrication des demi-produits, on distingue :

- les alliages moulés,
- les alliages corroyés.

Suivant la possibilité de durcissement par traitement, on distingue :

- les alliages susceptibles de durcissement structural,

- les alliages non susceptibles de durcissement structural.

1.1.5.1.1.1. Classification Suivant leur composition chimique

L'aluminium non allié ayant des propriétés très réduites, il est possible de les améliorer en ajoutant des éléments qui modifient plus ou moins profondément la microstructure. L'art des métallurgistes est de créer des alliages à partir d'un métal de base : cuivre, fer, aluminium..., en lui ajoutant d'autres métaux en quantité mesurée pour améliorer ou pour modifier certaines propriétés. Tous les éléments jouent, par leur nature et leur teneur, sur plusieurs propriétés de l'alliage comme :

- les caractéristiques mécaniques (charge de rupture, limite élastique, l'allongement à la rupture, la dureté) ;
- la masse volumique ;
- les conductivités électrique et thermique ;
- la résistance à la corrosion ;
- l'aptitude au soudage ;
- l'usinabilité ;
- l'aptitude à la déformation ;
- l'aptitude à l'anodisation.

Les alliages industriels sont constitués d'éléments d'alliages, d'éléments d'addition et d'impuretés.

➤ Influence des éléments d'alliage

Le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium et le zinc sont ajoutés en quantité variant de 1% à 7% pour les alliages de corroyage et plus jusqu'à 20% de Si pour les alliages de moulage. Ce sont les éléments d'alliage qui déterminent les propriétés communes de base des alliages appartenant à la même famille. La métallurgie des alliages d'aluminium industriels est donc basée sur six systèmes : Al-Cu ; Al-Mn ; Al-Mg ; Al-Si (sans ou avec Mn) ; Al-Mg-Si ; Al-Zn (sans ou avec Mn).

Le tableau I.2, résume l'influence des éléments d'alliage ajoutés à l'aluminium.

➤ Les éléments d'addition

Ils sont ajoutés en plus faible quantité, en général moins de 1% et ils sont là pour améliorer certaines propriétés telles que la finesse du grain, la trempabilité, la soudabilité. On notera que tous les éléments d'alliages peuvent être des éléments d'addition dans une autre famille.

➤ Les impuretés

Il y a des éléments présents dans l'alliage sans qu'ils aient été ajoutés volontairement. Ce sont les impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium et dont il faut contrôler précisément la teneur pour certaines utilisations car leur influence peut être défavorable.

Tableau I. 2 Influence des éléments d'alliages [2].

<i>Elément</i>	<i>Influence</i>	<i>Principaux alliages</i>	
		<i>moulage</i>	<i>corroyage</i>
Cuivre	Alliages à durcissement structural Améliore les caractéristiques mécaniques Diminue la résistance à la corrosion Diminue la conductivité électrique Facilite l'usinage Améliore la tenue au fluage Rend le soudage très difficile Mise en forme possible sur état de recuit ou sur trempe fraîche Bonne aptitude aux traitements de surface	21000(A-U5GT)	2017A 2024 2014 2618 2219 2030
Manganèse	Alliages à durcissement par écrouissage ; améliore les caractéristiques mécaniques ; facilite l'emboutissage ; bonne tenue à la corrosion		3003 3004
Magnésium	Alliages à durcissement par écrouissage L'accroissement des caractéristiques mécaniques est fonction de la teneur en magnésium ; améliore la tenue à la corrosion ; alliages soudables ; bonne aptitude aux traitements de surfaces	51000 (A-G3T) 51300 (A-G6)	5052 5454 5754 5083 5086
Silicium	Alliages à durcissement structural, s'il y a présence de 0.3 à 0.6 % de magnésium Améliore la coulabilité de l'aluminium ; elle est maximale à 13 % de silicium (eutectique) Diminue l'usinabilité, le silicium étant un élément dur et abrasif ; diminue le coefficient de dilatation linéique ; possibilité de soudage de certains alliages de moulage ne contenant pas de cuivre ; bonne tenue à la corrosion pour les alliages sans cuivre	41000 (A-S2GT) 45100 (A-S5U3) 42000 (A-S7G) 42100(A-S7G03) 42200(A-S7G06)	
Silicium + Magnésium	Alliages à durcissement structural ; améliore les caractéristiques mécaniques ; améliore l'aptitude au filage ; très bonne tenue à la corrosion ; très bonne aptitude aux traitements de surface.		6060 6005A 6061 6082 6106 6262
Zinc	Améliore les caractéristiques mécaniques ; les 7000 ont les caractéristiques mécaniques les plus élevées de tous les alliages d'aluminium ; alliages soudables, s'il n'y a pas addition de cuivre .Tenue à la corrosion médiocre	71000 (A-Z5G)	7020 7075 7049A

- **Désignation de l'aluminium et ses alliages**

L'aluminium est capable de s'associer avec un grand nombre d'autres éléments d'alliage donnant ainsi naissance à beaucoup d'alliages différents ayant un faisceau de propriétés très large et permettant de satisfaire un grand nombre d'applications. Les alliages d'aluminium sont classés en sept familles selon l'élément principal d'addition. Dans chaque famille, les différents alliages ont des caractères «génétiques» communs mais ont aussi chacun leur propre «personnalité».

Pour les alliages de corroyage c'est la désignation numérique à 4 chiffres ; c'est la désignation par AA (Aluminium Association) qui s'est progressivement imposée en France et en Europe depuis 1970 [1]. Seul le premier chiffre a une signification pratique, il désigne la famille à laquelle l'alliage appartient (tableau I. 3).

La norme européenne EN 1780 [1] a été récemment introduite pour les alliages de fonderie (ou de moulage) une désignation numérique basée sur le même principe que les alliages corroyés mais avec cinq chiffres (tableau I. 3).

Tableau I. 3 Familles d'alliages d'aluminium [2].

<i>Élément d'alliages</i>	<i>Famille des moulés</i>	<i>Famille des corroyés</i>
Aucun	10000	1000
Cu	20000	2000
Mn	/	3000
Si	40000	4000
Mg	50000	5000
Mg+Si	/	6000
Zn	70000	7000

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

1. 1. 5. 1. 1. 2. Classification suivant le mode de fabrication des demi-produits et suivant la possibilité de durcissement par traitement

- **Etats métallurgiques**

On peut obtenir des alliages d'aluminium en divers états: recuits, écrouis ou trempés et vieillis. On désigne le plus souvent ces différents états par des symboles (F : brut de fabrication, O : recuit, H : ecroui...). Ces désignations s'appliquent aussi bien aux alliages corroyés qu'aux alliages de fonderie.

➤ **Alliages corroyés**

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

- **Alliages sans durcissement structural ou durcissement par écrouissage**

Tous les métaux et alliages durcissent par écrouissage, mais en métallurgie de l'aluminium, cette désignation est réservée aux alliages des familles qui ne sont pas susceptibles au durcissement structural. Il appartient aux familles 1000, 3000, 5000,7000. Leur gamme de fabrication est faite d'une suite de mise en forme à chaud et en suit à froid, associée à des recuits intermédiaires ou finaux .Il correspond à une modification de structure provoquée par une déformation plastique comme le laminage, l'étirage...etc. L'écrouissage se traduit par une augmentation de la résistance mécanique de la dureté et par perte de ductilité.

- **Alliages à durcissement structural**

Ils appartiennent aux familles 2000, 6000 et 7000. Les caractéristiques mécaniques maximales de ces alliages sont obtenues par un traitement en trois étapes : chauffage, refroidissement et maintien.

➤ **Alliages de fonderie**

On distingue les alliages de première fusion, élaborés à partir de l'aluminium primaire issu de l'électrolyse et de seconde fusion (appelé aussi alliages d'affinage). Ils sont élaborés par refusion des déchets récupérés. Ils sont surtout utilisés pour la fabrication des pièces d'automobiles.

- **Qualités recherchées**

Les qualités qu'on recherche pour un alliage de fonderie sont différentes de celles d'un alliage corroyé. Les zones à usiner exceptées, les pièces de fonderie ont leur forme définitive après démoulage. Les propriétés de ces alliages découlent des opérations de fonderie (Tableau I. 4).

Tableau I. 4 Qualités des alliages de fonderie.

<i>Qualités</i>	<i>Observations</i>
Coulabilité	Aptitude du métal liquide à bien remplir l'empreinte
Absence de formation de criques	Fissuration à chaud causée par le retrait du métal
Bonne répartition de la porosité	Due au retrait qui accompagne la solidification
Températures de fusion relativement basses	Permettent d'employer des moules métalliques réutilisables (des coquilles) dans lesquels on coule le métal soit par gravité, soit sous pression

Dans de nombreux cas, on peut également effectuer la coulée dans des moules en sable ou en matériau réfractaire. On comprend que les microstructures dépendent de la vitesse de solidification. Ces microstructures influent sur les propriétés mécaniques. Le temps de solidification est fonction du type de moule utilisé. Dans les moules métalliques, la solidification se produit beaucoup plus rapidement que dans les moules en sable. Il en résulte une structure plus fine (distance interdendritique, taille des composés intermétalliques) qui entraîne une amélioration des propriétés. Les alliages d'aluminium de fonderie ont en général des teneurs plus fortes en éléments d'alliages. Ceci permet d'obtenir une proportion non négligeable d'eutectique. D'autres buts de ces teneurs fortes sont d'abaisser le point de fusion et diminuer l'intervalle de solidification.

1. 1. 5. 1. 2. Diagramme d'équilibre des phases

1. 1. 5. 1. 2. 1. Diagramme d'équilibre du système Aluminium-Zinc

Le diagramme d'équilibre des phases du système AlZn est présenté sur la figure I.1. Comme on peut le remarquer, ce diagramme est complexe. Il illustre le phénomène de transformation de phases très varié avec la température et la vitesse de refroidissement. Ce diagramme est caractérisé, au voisinage de l'aluminium, par une solution solide Al-Zn titrant au maximum 5% en Zn. Les alliages Al-Zn sont donc biphasés, la seconde phase est la solution solide de première espèce du côté du zinc. Elle forme avec la première, la solution solide de première espèce du côté de l'aluminium, un eutectoïde dont la composition correspond sensiblement à Al_2Zn_3 .

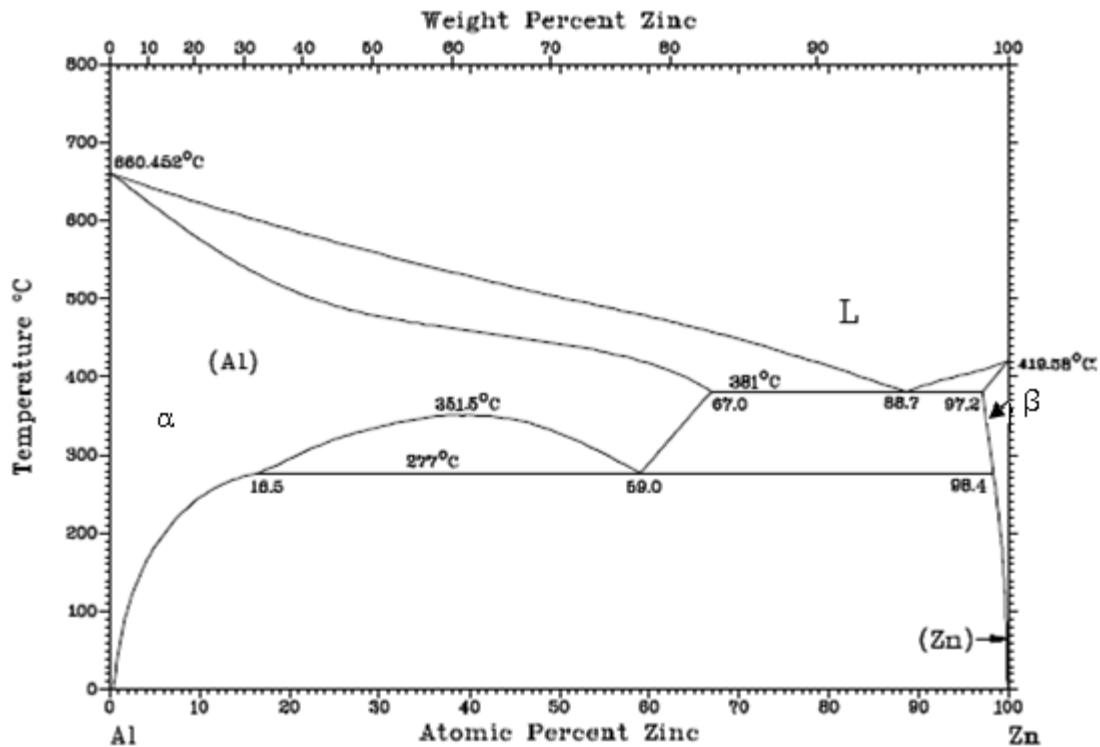


Figure I. 1 Diagramme d'équilibre des phases du système AlZn[3].

I. 2. Corrosion d'aluminium et ses alliages

I. 2. 1. Généralités

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium sont sujets au phénomène de corrosion par piqures, de la corrosion sous contrainte, de la fatigue corrosion, voire de la corrosion généralisée. Au contact de l'atmosphère, l'aluminium résiste très bien aux atmosphères rurales et marines et correctement à l'atmosphère industrielle, dans des proportions dépendant du ou des polluants. L'aluminium est protégé par le zinc et le magnésium mais il est corrodé par le plomb, l'étain, l'acier, les métaux cuivreux et précieux, le graphite. Dans ces derniers cas, il y a lieu de prévoir des protections spécifiques afin d'éviter le phénomène corrosion galvanique.

I. 2. 1. 1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium

En milieu aqueux la réaction d'oxydation de l'aluminium sur les sites anodiques est traduite par la réaction (I.1) [2].



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



Où les ions H^+ proviennent de la dissociation de l'eau selon l'équilibre :

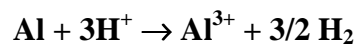


Et la réaction réduction du dioxygène dissous d'autre part:

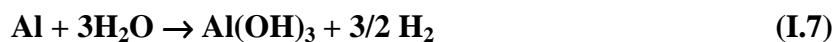


A 20°C, sous pression atmosphérique, la solubilité de O_2 dans l'eau est de 43,4 mg/Kg, elle diminue avec l'augmentation de la température (elle n'est plus que de 30.8 mg/Kg à 40°C et 13,8 mg/Kg à 80°C) [2].

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



ou bien:



La corrosion de l'aluminium se traduit par la formation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme d'un gèle blanc qu'on observe sur les piqures sous forme de flocons gélatineux blancs. Pour 27g d'aluminium corrodé, le volume d'hydrogène dégagé est de 33.6 litres [2].

I. 2. 1. 2. Potentiel de dissolution de l'aluminium et ses alliages

La mesure du potentiel de l'aluminium est faite sur une surface toujours recouverte d'un film d'oxyde naturel Al_2O_3 . Elle est partagée très inégalement en trois types : les pores (0.5%) de la surface totale, qui sont anodiques, le film barrière qui est cathodique, et les zones de film plus épais qui sont neutre. Tous les paramètres qui modifient les propriétés de la couche d'oxyde modifient plus ou moins le potentiel de dissolution de l'aluminium. Les résultats de mesures dépendent des conditions expérimentales : nature de la solution, nature de l'alliage, état de surface du métal. Le

tableau I. 5 présente les potentiels de dissolution des différents métaux et alliages immergés dans l'eau de mer.

Tableau I. 5 Potentiels de dissolution (V/ECS) dans l'eau de mer en mouvement à 25°C [2].

<i>Métal ou alliage</i>	<i>Potentiel (mV)</i>
Graphite C	+0.09
Monel alliage Ni-Cu	-0.08
Hastelloy C	-0.08
Acier inoxydable	-0.10
Argent Ag	-0.13
Titane Ti	-0.15
Inconel alliage Ni-Cr	-0.17
Nickel Ni	-0.20
Cupronickel 70/30	-0.25
Cupronickel 90/10	-0.28
Etain Sn	-0.31
Bronze alliage Cu-Sn	-0.36
Laiton alliage Cu-Zn	-0.36
Cuivre Cu	-0.36
Plomb Pb	-0.51
Acier ordinaire	-0.61
Fonte alliage de fer riche en carbone	-0.61
Cadmium Cd	-0.7
Aluminium Al	-0.75
Zinc Zn	-1.13
Magnésium Mg	-1.6

I. 2. 1. 3. Diagramme potentiel - pH (Pourbaix)

Les diagrammes E-pH sont constitués de plusieurs domaines, trois états possibles :

- Solubilité $c > 10^{-6} \text{M}$ (ou corrosion : c'est la concentration à partir de laquelle on peut considérer qu'il y a corrosion du métal, soit 0.027 mg/l pour l'aluminium) [2].
- Passivation : si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble.
- Immunité : $c < 10^{-6} \text{M}$.

Le diagramme E-pH de l'aluminium (figure I. 2) illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin.

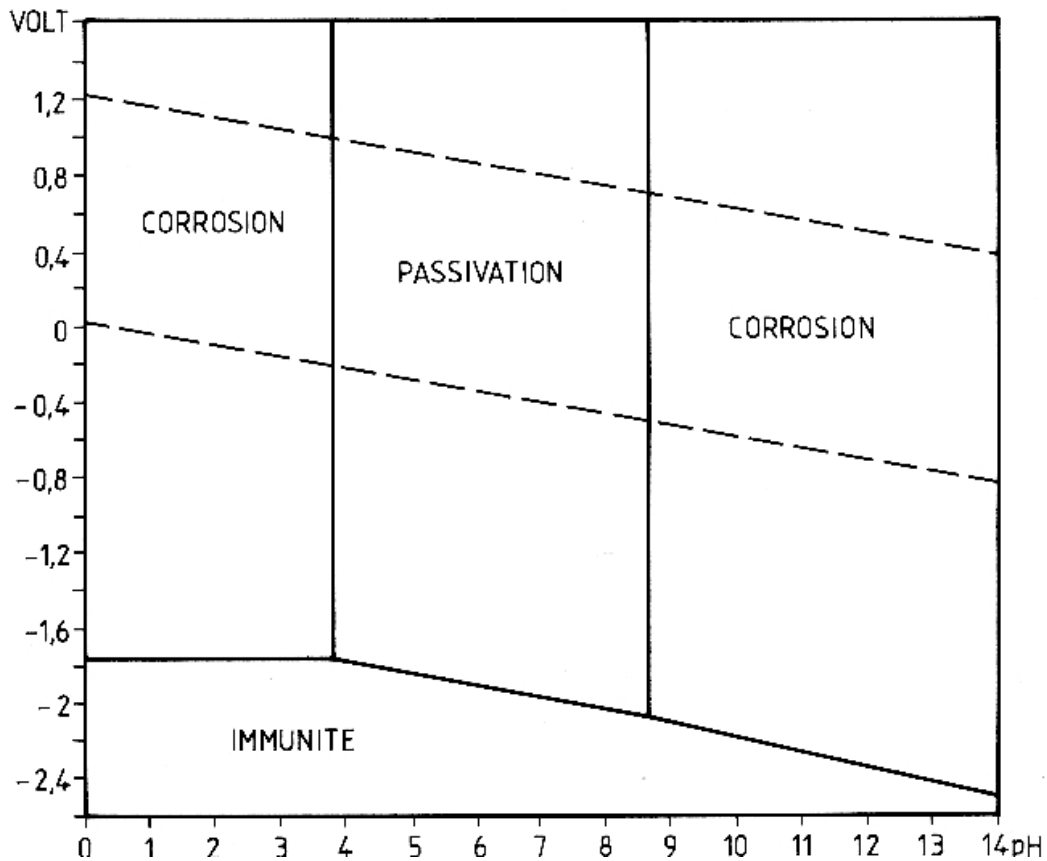


Figure I. 2 Diagramme E-pH du système Al-H₂O à 25°C (M. POURBAIS) [2].

Il faut noter qu'il s'agit de diagrammes d'équilibre qui permettent de déterminer les espèces stables, leur domaine de stabilité et le sens des réactions possibles. Ils ne permettent pas de prévoir la vitesse de corrosion éventuelle. La portée de ces diagrammes est restreinte par le fait qu'ils sont tracés dans un liquide « idéal », à 25°C, pour un métal aussi pur que possible, jamais pour un alliage. Il ne tient pas compte de la présence éventuelle de chlorures dont le rôle est important dans la corrosion par piqûres, ni de la nature de l'acide et de la base qui modifie le pH.... Compte tenu de ces insuffisances, il a paru intéressant de tracer le diagramme E-pH d'alliage d'aluminium dans l'eau de mer, figure I. 3. Ce dernier appelle aux commentaires suivants [2]:

1. le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres sont très proches ;
2. le potentiel de piqûres ne varie pas avec le PH, dans la plage 4 à 9 ;

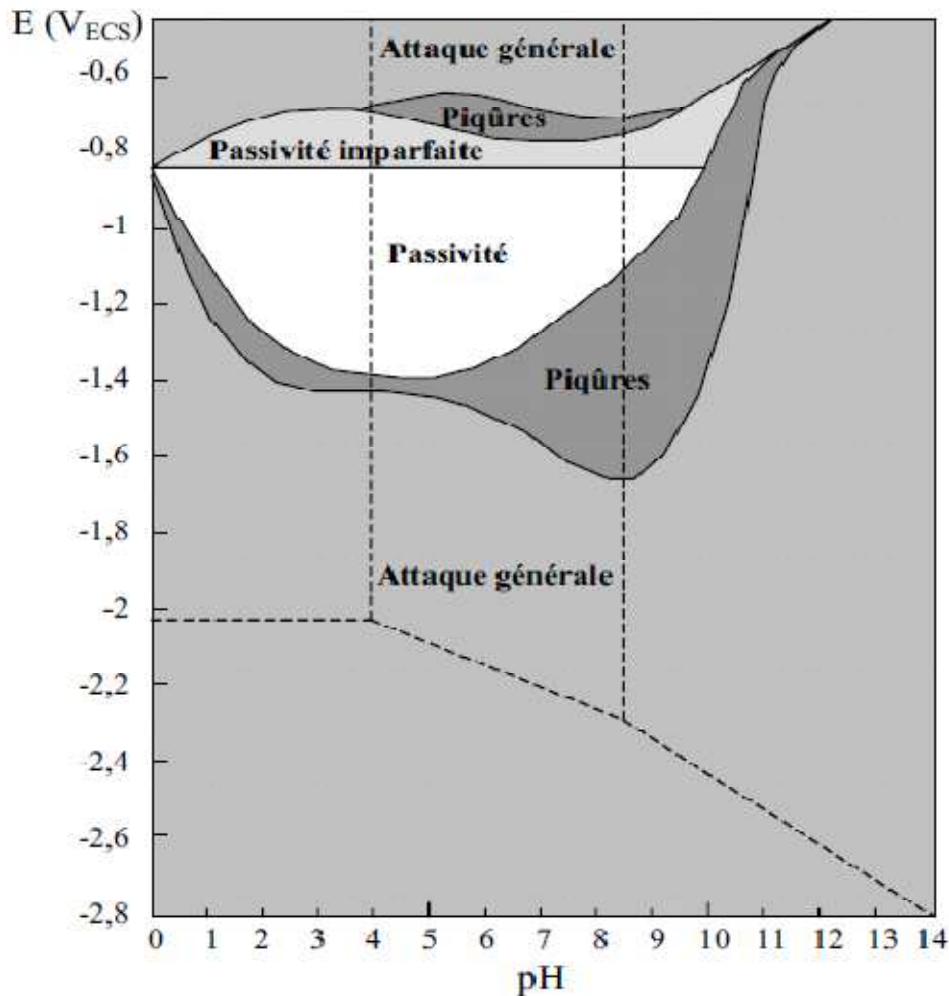


Figure I. 3 Diagramme expérimental E-pH de l'alliage d'aluminium 5086 en milieu chloruré. (Les lignes pointillées rappellent le diagramme de Pourbaix de l'aluminium)[2].

3. la corrosion par piqûres n'a lieu que dans les domaines de PH où le film est très insoluble ;
4. l'attaque généralisée cathodique est une corrosion catastrophique puisqu'elle dissout jusqu'à 10 μ m/h en polarisation cathodique ;
5. l'immunité théorique n'est pas accessible pour les PH<9. en effet aux potentiels où il faut descendre pour entrer dans le domaine de l'humanité d'aluminium, l'eau n'est plus stable, et il y'a H₂ qui se dégage.

I. 2. 1. 4. Comportement électrochimique d'aluminium

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

fraction de seconde, le millième et même moins [2]. Sur l'aluminium la corrosion se propage sous forme de piqûres dans les milieux proches de la neutralité.

I. 2. 1. 5. L'aluminium métal passif

L'aluminium est un métal naturellement passif et n'a donc pas à être passivé, comme on le fait pour certains métaux. Il est naturellement toujours recouvert d'un film d'oxyde naturel Al_2O_3 . Le potentiel de dissolution de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux est de l'ordre -0.5 V/ESH, alors que son potentiel d'abandon est $E_0 = -1.660$ V/ESH. Un tel potentiel électro-négatif, le place parmi les métaux les plus oxydables. En fait l'expérience montre que c'est un métal très stable surtout dans les milieux oxydant (eau, air...). Ce comportement est dû au fait que, comme tous les métaux passifs, l'aluminium est recouvert d'un film d'oxyde naturel continu et uniforme de la formule chimique Al_2O_3 , qui se forme spontanément à l'air libre :



L'énergie libre de cette réaction d'oxydation, -1675 KJ [1], est l'une des plus élevées, qui soit ce qui explique la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis de O_2 .

I. 2. 1. 5. 1. Structure du film d'oxyde naturel

Le film d'oxyde naturel, incolore, est en fait constitué de deux parties superposées dont l'épaisseur totale varie entre 4 et 10 nm [2]. La première, au contact du métal, compacte et amorphe, est appelée couche barrière compte tenu de ses propriétés diélectriques. Elle se forme dès que le métal, liquide ou solide, est en contact de l'air ou d'un milieu oxydant, quelle que soit la température, celle-ci n'ayant d'influence que sur l'épaisseur atteinte. Elle se forme dans un temps très court, de l'ordre de la milliseconde. L'épaisseur maximale de cette couche est de l'ordre de 4nm. La seconde couche, a une croissance qui se fait à partir de celle-ci par réactions avec le milieu extérieur, probablement par hydratation. Son épaisseur finale, est atteinte au bout de plusieurs semaines, voir des mois, dépend des conditions physico-chimiques, tels que l'humidité et la température, qui favorisent sa croissance. Elle est moins compacte que la couche barrière et elle est poreuse. C'est elle qui réagit avec le milieu extérieur. Au contact prolongé avec l'eau, elle a tendance à croître, d'autant plus que la température est élevée, pour se transformer en (Bayérite) et en (Boehmite) dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I.6.

L'évolution de la couche d'oxyde dans une solution aqueuse est essentiellement fonction de la température du milieu. On constate par exemple, que la forme $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ (Bayérite) est la forme stable pour l'aluminium lorsque la température est inférieure à 70°C [2] :



tandis que la Boehmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) apparaît pour une température supérieure à 70°C :



La Boehmite colmate les pores, elle favorise donc le phénomène de passivation de l'aluminium.

1. 2. 1. 5. 2. Influence des éléments d'alliage et addition

Leur concentration est généralement différente dans le film naturel et dans le métal. Il en résulte que la vitesse de formation et les propriétés de surface de l'oxyde dépendent de sa composition propre et non de celle du métal sous-jacent.

Par exemple, la vitesse d'oxydation d'un métal peut être réduite par un élément d'addition qui réagira préférentiellement avec l'oxygène pour former une couche d'oxyde au travers de laquelle la vitesse de diffusion sera lente. Certains éléments renforcent les propriétés protectrices du film d'oxyde comme c'est le cas des alliages de la famille 5000 qui ont une bonne tenue à la corrosion. Par contre, d'autres éléments affaiblissent ces propriétés, comme c'est le cas des alliages de la famille 7000 qui ont une mauvaise tenue à la corrosion.

1. 2. 1. 5. 3. Variétés allotropiques

Dans le film d'oxyde naturel, l'aluminium peut exister sous plusieurs formes allotropiques qui dépendent des conditions de formation, en particulier de la température du milieu Tableau I.6.

Tableau I. 6 Formes allotropiques d'alumine [2].

<i>Variété</i>	<i>Réseau cristallin</i>	<i>Désignation chimique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Domaine de température de formation (°C)</i>	<i>densité</i>
Alumine amorphe		Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	< 50-60	3,4
Bayérite	Monoclinique	Trihydroxide d'aluminium	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	60-90	2,53
Boehmite	Orthorombique	Hydroxyde oxyde d'aluminium	$\gamma\text{-AlOOH}$	>90	3,01
Corindon	hexagonal	Oxyde d'aluminium	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	>350	3,98

I. 2. 1. 5. 4. Passivation de l'aluminium et le PH

La vitesse de dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dépend du pH ainsi que le montre le diagramme de la figure I. 4. Elle est plus élevée pour les pH acides et alcalins, ce qui correspond bien au caractère amphotère de l'oxyde d'aluminium. Le pH n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en considération pour prévoir la stabilité du film d'oxyde naturel (et donc de l'aluminium) en milieu aqueux, aux pH acides ou aux pH alcalins. La vitesse de dissolution dépend également de la nature de l'acide ou de la base dissoute dans l'eau.

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

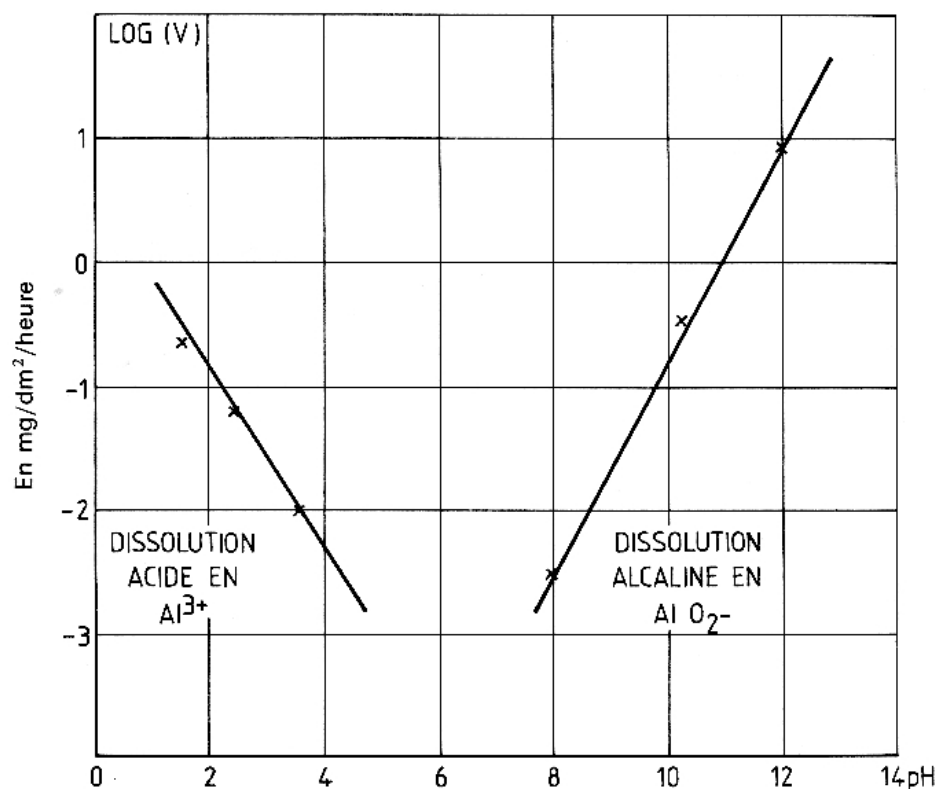


Figure I. 4 Vitesse de dissolution de l'alumine en milieu aqueux en fonction du pH [2].

I. 2. 2. Formes de corrosion de l'aluminium

La corrosion d'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu : corrosion généralisée ou uniforme, corrosion par piqures, corrosion sous contrainte..., la prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs inhérents au métal, au milieu et aux conditions d'emploi. Il y'a pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium et de ses alliages.

I. 2. 2. 1. Corrosion généralisée ou uniforme

L'aluminium mis à nu se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde de 5 à 10 nm d'épaisseur et sa résistance à la corrosion dépend de la stabilité de cette couche d'oxyde vis-à-vis du milieu corrosif. La corrosion généralisée se caractérise par une diminution d'épaisseur uniforme sur toute la surface du métal : la couche d'oxyde étant dissoute d'une façon régulière par l'agent corrosif. Dans une atmosphère naturelle, rurale ou marine, la vitesse de corrosion de l'aluminium est extrêmement faible, voire insignifiante. Elle ne dépasse pas 5 $\mu\text{m}/\text{an}$. D'une manière générale, la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium dépend du pH du milieu corrosif, la corrosion ne pouvant pratiquement se produire que dans les milieux acides avec $\text{pH} < 4$ et dans les milieux basiques avec $\text{pH} > 9$. Mais en fait, pour un pH donné, la vitesse de corrosion dépend fortement des ions présents dans la solution. Il existe des exceptions aux limites de pH à l'intérieur desquelles on peut utiliser l'aluminium : ainsi l'aluminium résiste à la corrosion dans l'acide nitrique concentré ($\text{pH} = 1$) et dans l'ammoniaque ($\text{pH} = 13$).

I. 2. 2. 2. Corrosion localisée

I. 2. 2. 2. 1. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. L'aluminium, comme tout métal recouvert d'un film passif, est sensible à la corrosion par piqûres. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures : F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Les solutions contenant des ions Cl^- (faible diamètre, caractère polaire) demeurent les plus agressives vis-à-vis de l'aluminium. Les piqûres s'initient sur les points faibles de la couche d'oxyde : défauts mécaniques, présence de composés intermétalliques cathodiques (Al_3Fe , Al_2Cu en particulier) et dans un milieu jouant le rôle d'électrolyte. C'est un phénomène très complexe dont le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé. Cependant, les conditions dans lesquelles les piqûres sont initiées et se propagent sont maintenant définies.

II. 2. 2. 2. 1. 1. Mécanismes de corrosion par piqûres

Le mécanisme de la corrosion par piqûres peut être décomposé en plusieurs étapes :

- adsorption des ions Cl^- à la surface du film passif ;
- migration des ions Cl^- à travers le film passif ;
- propagation de la piqûre dans le métal.

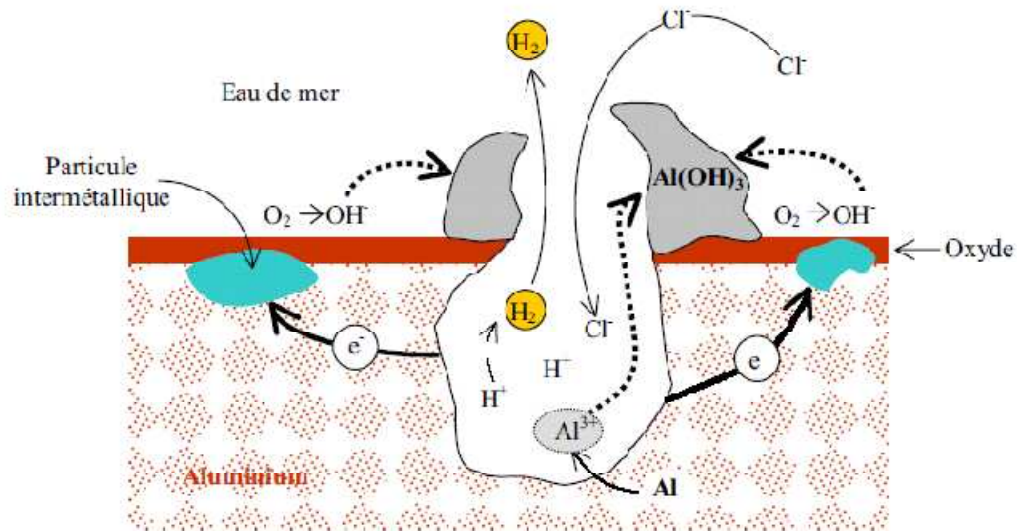


Figure I. 5 Mécanisme de la piqûration de l'aluminium [4].

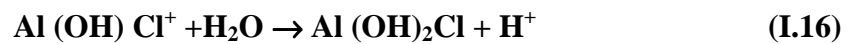
- **Amorçage des piqûres**

L'adsorption des ions agressifs sur le film d'alumine, préférentiellement au niveau des défauts de la couche d'oxyde, constitue la phase d'amorçage. La surface de cet oxyde est hétérogène et présente de multiples sites d'adsorption avec des énergies différentes. Seulement une minorité de ces sites permet l'adsorption des ions Cl^- , ce qui en fait un phénomène localisé. Un paramètre important contrôlant l'adsorption des espèces agressives est le pH correspondant au potentiel de charge nulle qui, dans le cas de la couche d'oxyde d'aluminium, est de 9,5. En dessous de cette valeur (pH neutre), la charge globale de la surface devient majoritairement positive et l'adsorption des ions Cl^- est favorisée grâce à une attraction électrostatique plus forte. Les ions agressifs migrent jusqu'à l'interface métal/oxyde formant ainsi une rupture dans le film passif : la piqûre est amorcée. Parmi les nombreuses piqûres initiées, seule une infime minorité va se propager et donner des piqûres stables. Les piqûres métastables sont de très petite taille et se repassent instantanément dans les secondes qui suivent leur formation. Pour qu'une piqûre se propage, il faut que les conditions nécessaires à sa propagation (acidité et concentration en ions Cl^-) soient requises.

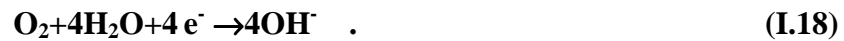
- **Propagation des piqûres**

Les piqûres stables se propagent suivant une série de réactions électrochimiques. Il faut distinguer deux parties : l'intérieur de la cavité à caractère anodique et l'extérieur de la cavité à caractère cathodique. Au fond de la cavité, l'aluminium s'oxyde selon la réaction (I.13). Les ions Al^{3+} formés s'hydrolysent au contact de l'eau selon la réaction (I.14). La présence des ions Al^{3+} crée un champ

électrique qui déplace vers le fond de la piqûre les ions Cl^- pour neutraliser chimiquement la solution. Ces ions présents en grande quantité dans la cavité réagissent avec l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction (I.15). Enfin, le milieu s'acidifie ($\text{pH} < 3$) selon la réaction (I.16) et provoque l'auto-propagation de la piqûre.



A la surface de la piqûre, les réactions cathodiques ont lieu :



L'augmentation du pH à la surface de la piqûre entraîne la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène provenant de la réduction des ions H^+ , poussent l'hydroxyde d'aluminium vers l'ouverture de la piqure où il se dépose sous forme de pustules blanches. L'accumulation des produits de corrosion au-dessus de la piqûre en forme de dôme de volcan obstrue progressivement l'entrée gênant ainsi les échanges ioniques, en particulier ceux dans lesquels les ions Cl^- sont impliqués. Cela peut entraîner le ralentissement, voire l'arrêt total de la propagation de la piqûre dans certains cas.

II. 2. 2. 2. 1. 2. Caractérisation de la corrosion par piqures

Contrairement à la corrosion uniforme, la vitesse de corrosion par piqures ne peut être évaluée ni par la variation de poids ni par la mesure de l'hydrogène dégagé. Ces mesures n'ont en effet pas de sens car une piqure très profonde et isolée se traduit par une faible diminution de poids, alors que de très nombreuses piqures superficielles peuvent entraîner une diminution de poids notable.

La corrosion par piqures est évaluée selon trois critères :

- La densité, c'est-à-dire le nombre de piqures rapporté à l'unité de surface,
- La vitesse d'approfondissement,
- La probabilité de piqures.

I. 2. 2. 2. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme (figure I.6) s'initie aux défauts de revêtement (découpe transversale des profilés, rayures...) puis se propage à l'interface métal peinture formant de fins filaments ($\approx 0,1$ mm de large et quelques mm de long). Ce phénomène se produit dans des atmosphères marines très humides.

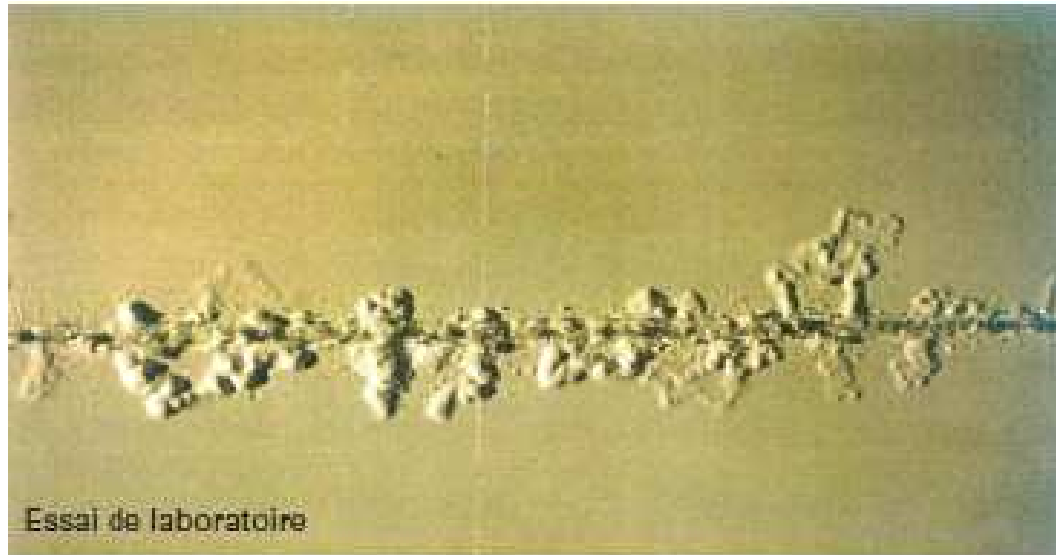


Figure I. 6 *Corrosion filiforme de l'aluminium peint [5].*

I. 2. 2. 3. Corrosions structurales

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

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

- la corrosion intergranulaire ;
- la corrosion feuilletante ou exfoliante ;
- la corrosion sous contrainte.

I. 2. 2. 3. 1. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire que l'on rencontre sur différents métaux et certains alliages d'aluminium est une corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les joints de grain. De nature électrochimique, elle résulte de la présence aux joints des grains d'une zone continue et anodique par rapport à l'intérieur des grains. Pour les alliages d'aluminium, cette zone anodique a deux origines :

- soit la précipitation directe aux joints de grains de phases anodiques par rapport à l'intérieur des grains :
 - cas des phases Mg_2Al_3 dans les alliages série 5000 ;
 - cas des phases Mg_2Si dans les alliages série 6000 ;
 - cas des phases $MgZn_2$, Al-Zn-Mg dans les alliages série 7000.
- soit la constitution aux joints de grain d'une zone anodique appauvrie en éléments nobles : dans les alliages de la série 2000 en particulier, la précipitation intergranulaire de phases du type Al_2Cu , Al-Cu-Mg ($Al_2-Cu-Mg$) peut entraîner une diminution de la teneur en cuivre dans la zone adjacente aux joints de grains et donc un couplage galvanique entre cette zone et le reste du grain.

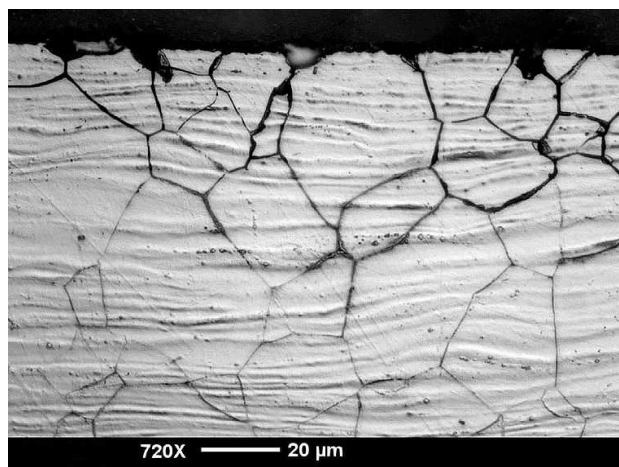


Figure I. 7 Corrosion intergranulaire [5].

I. 2. 2. 3. 2. Corrosion feuilletante (ou exfoliante)

La corrosion feuilletante est une forme de corrosion de certains alliages d'aluminium qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (par laminage en particulier), plans qui correspondent généralement aux frontières de grains (corrosion intergranulaire) ou aux alignements de constituants insolubles. Le gonflement par les produits de corrosion fait écarter les feuillets de métal inattaqué qui s'écartent de la surface du métal comme les feuillets d'un livre, d'où le nom de corrosion feuilletante.

Ce type de corrosion qui concerne surtout les produits de faible épaisseur, fortement corroyés et présentant une structure fibrée, ne se rencontre pas avec les alliages des séries 1000, 3000 et 6000. Il concerne les alliages des séries 2000 et surtout 7000 mais rarement les alliages 5000.

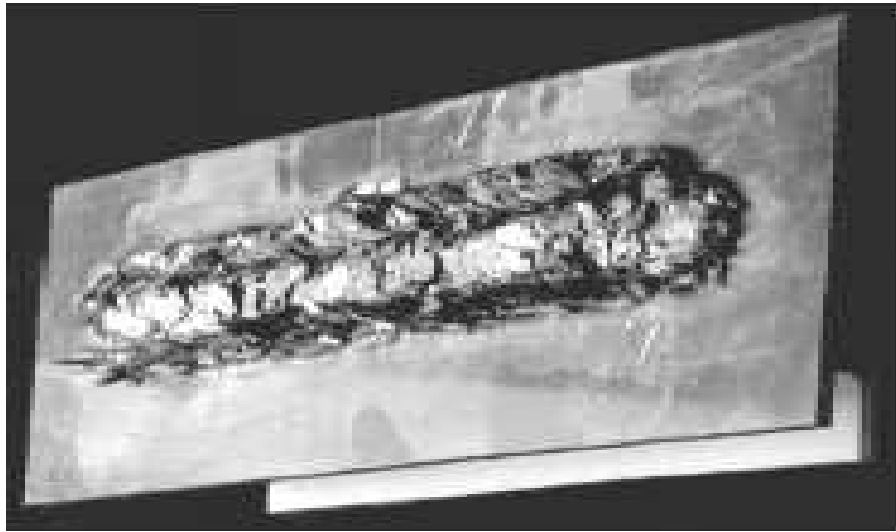


Figure I. 8 *Corrosion feuilletante de l'alliage 7020*[5].

I. 2. 2. 3. 3. Corrosion sous tension (ou sous contrainte)

Les alliages d'aluminium et plus particulièrement ceux à haute résistance peuvent être sensibles à la corrosion sous tension lorsqu'ils sont dans certains états métallurgiques : sous l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif, il se forme des fissures dont la propagation toujours intercrystalline peut conduire à la rupture de la pièce.

Les mécanismes de la corrosion sous tension sont relativement complexes et font encore l'objet de différentes théories dont les principales font appel à la propagation électrochimique des fissures et à la fragilisation par l'hydrogène. Lorsque la contrainte diminue, la durée de vie augmente et il existe un seuil en-dessous duquel on n'observe plus de rupture de corrosion sous contrainte avant 30 jours : ce seuil de contrainte admissible caractérise la résistance à la corrosion sous tension de l'alliage.

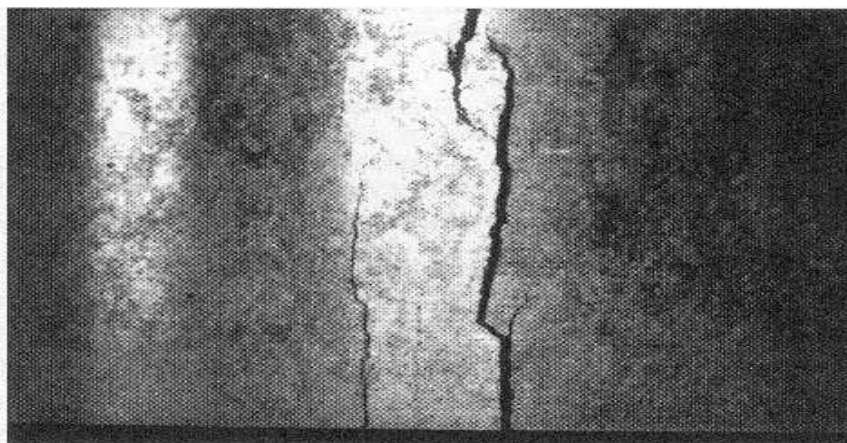


Figure I. 9 *Fissure de corrosion sous contrainte propagation électrochimique* [2].

I. 2. 2. 4. Corrosion galvanique

Lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans un milieu corrosif, ils forment une pile qui produit du courant en consommant le métal le plus électronégatif qui constitue l'anode. L'aluminium est anodique par rapport à la plupart des métaux (à l'exception du zinc et du magnésium). L'aluminium sera donc souvent la victime des assemblages mixtes en contact avec de l'eau ou un liquide qui constituera l'électrolyte de la pile. En fait, la vitesse d'attaque de l'aluminium dépend [2] :

- de la différence de potentiel entre les deux métaux en présence ;
- de la résistance électrique entre les deux métaux ;
- du rapport des surfaces cathode et anode ;
- du milieu corrosif et plus particulièrement de sa conductivité : l'eau de mer, de très faible résistivité (quelques ohms / cm²) est particulièrement agressive à cet égard.

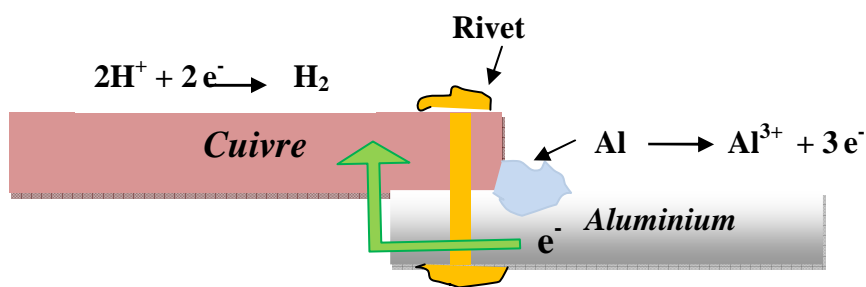


Figure I. 10 Corrosion galvanique.

I. 2. 2. 4. 1. Conditions de la corrosion galvanique

Les conditions de ce processus électrochimique rappellent celles de la pile que Volta réalisa en 1800, avec du cuivre, du zinc et du vinaigre. Le courant de corrosion galvanique n'est observé que si les trois conditions suivantes sont simultanément satisfaites :

- **deux métaux de nature différente** : dès que deux métaux de nature différente sont en contact, il y a possibilité de corrosion galvanique. L'anode est constituée par celui dont le potentiel est le plus électronégatif. L'expérience montre que la corrosion galvanique ne se produit que si les deux métaux en contact présentent une différence de potentiel d'au moins 100 mV. L'intensité de la corrosion galvanique n'est pas fonction de l'écart de potentiel entre les deux métaux.

- ***un électrolyte en contact avec les deux phases*** : sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant dans le milieu liquide.
- ***un contact électrique entre les deux matériaux*** : cette continuité électrique assure le transport des électrons entre les deux phases.

I. 2. 2. 4. 2. Paramètres de la corrosion galvanique

La corrosion galvanique fonctionnant comme une pile, et donc la densité de courant de couplage dépend de plusieurs facteurs dont la nature de l'électrolyte, le rapport de surface des deux métaux, la température et la distance entre les deux matériaux.

I. 2. 2. 4. 2. 1. Influence du milieu corrosif

Les processus chimiques et électrochimiques décrits précédemment se produisent au sein de l'électrolyte. Les facteurs inhérents au milieu peuvent donc influencer sur leur déroulement: l'aération, l'acidité, et la salinité du milieu. Des paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également influencer la cinétique de corrosion.

- ***Aération***

La cinétique de la corrosion galvanique dépend de la cinétique des demi-réactions d'oxydoréduction sur la cathode et l'anode. En solution aérée, la réduction du dioxygène est favorisée par rapport à la réduction des protons. Les densités de courant de corrosion i_{corr} et galvanique i_g augmentent, rendant le matériau plus sensible à la corrosion localisée (galvanique, notamment) et généralisée. La réduction du dioxygène joue donc un rôle primordial dans ce processus. Cette réaction cathodique est considérée comme la force motrice de la corrosion galvanique.

- ***Acidité***

La susceptibilité du matériau à la corrosion galvanique et généralisée est fonction du pH de l'électrolyte. En effet, le potentiel de corrosion du matériau est plus noble et les densités de courant plus élevées en milieu acide. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La migration d'ions Cl^- vers les zones fortement concentrées en ions H^+ conduit à une acidification encore plus forte au voisinage des zones cathodiques, qui n'est limitée que par l'équilibre de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (figure I.2) indique que l'alumine devient soluble lorsque le pH s'écarte de la neutralité. L'acidification du

milieu au voisinage de la surface du matériau ne permet ainsi plus à l'aluminium de rester passif et entraîne donc une dissolution importante du métal.

- **Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine du phénomène de corrosion localisée. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion. Finalement, les variations de concentration en ions Cl^- n'ont que peu d'influence sur les cinétiques de corrosion, comparées à celles causées par la température ou l'aération.

- **Température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

- **Hydrodynamique**

La migration des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces. La cinétique de la réaction cathodique est le plus souvent limitée par l'arrivée du dioxygène à l'interface matériau/électrolyte et le courant global de corrosion galvanique en dépend.

1. 2. 2. 4. 2. 2. Influence du rapport de surface Cathodique/ Anodique (S_C/S_A)

Le rapport S_C/S_A joue un rôle prédominant dans l'évolution de la vitesse d'une corrosion galvanique. En effet la densité de courant à l'anode, qui détermine la vitesse avec laquelle le métal se dissout, est une fonction du rapport [2] :

$$K = \frac{\text{Surface Cathode } (S_C)}{\text{Surface Anode } (S_A)}$$

La vitesse de corrosion est d'autant plus grande que le rapport S_C/S_a est grand, c'est-à-dire que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Il n'est pas possible de jouer sur ce

paramètre parce que la corrosion galvanique se développe toujours au plus près des contacts hétérogènes.

I. 2. 2. 4. 2. 3. La distance

La corrosion galvanique est une corrosion de proximité. Elle se limite à la zone de contacts. L'intensité de la corrosion décroît très vite au fur et à mesure qu'on s'éloigne, du point de jonction des deux métaux.

I. 2. 2. 4. 2. 4. Influence du potentiel d'électrode

Généralement la corrosion galvanique n'est pas à craindre lors du couplage d'alliages dont la différence de potentiel de corrosion libre n'excède pas 50 mV dans le milieu considéré. Dans la pratique, on relève cependant quelques exceptions, en particulier si le rapport de surfaces anode/cathode est très défavorable. L'étape d'amorçage du phénomène résulte aussi souvent d'un couplage galvanique, provoqué par une hétérogénéité locale au niveau de la surface métallique ou du milieu, entre une petite zone anodique et le reste de la surface cathodique.

I. 2. 2. 4. 3. Influence des éléments d'alliages sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages

La corrosion des alliages à base d'aluminium est d'origine principalement galvanique. Cette forme de corrosion est liée à la présence des éléments d'alliage. D'autres formes de corrosion peuvent cependant intervenir et modifier le comportement en milieu salin de ces matériaux, elles sont généralement liées à l'alliage matriciel. Diverses études ont porté sur l'influence de paramètres relatifs au métal sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium. Les éléments d'alliages, les traitements thermiques et les phases secondaires sont autant de facteurs susceptibles d'être décisifs en termes de corrosion, par leur capacité à délocaliser la corrosion.

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. La formation de particules intermétalliques où la ségrégation de secondes phases dans l'alliage d'aluminium sont responsables, soit d'une dégradation accélérée de l'aluminium, soit, au contraire, d'un ralentissement de la cinétique de corrosion du matériau.

Depuis le début du XXe siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés, notamment de corrosion, de l'aluminium. Différents tests ont été effectués pour mesurer l'importance relative de chacun : observation des états de surface géométrique et physico-chimique de l'alliage, détermination de la localisation des zones corrodées (joints de grains,...), mesure de perte de masse dans un électrolyte, mesure du potentiel de corrosion de l'alliage, effet du pourcentage d'un élément ajouté sur le potentiel de corrosion de l'aluminium pur. Ces essais ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion d'un

alliage en fonction de la nature de ses constituants minoritaires et des impuretés d'élaboration, comme le fer (tableau I. 7).

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

- en précipités intermétalliques avec les autres éléments présents dans le métal.
- en solution solide, suivant leur solubilité dans le métal.

Les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium, selon leur composition (Tableau I. 8). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés car ils sont une source de microgalvanisme et influent sur la piqûration de l'aluminium [4]. La mesure des potentiels de corrosion des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille (<100 µm).

Tableau I. 7 Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées sur ces alliages [4].

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

Tableau I. 8 Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques [2].

	<i>Particule intermétallique / seconde phase</i>	<i>E_{corr} (mV/ECS)</i>
particules cathodiques	Si	-170
	Al ₃ Ni	-430
	Al ₂ Cu	-440
	Al ₃ Fe	-470
	Al ₆ Mn	-760
	Al	-840
particules anodiques	Al ₂ CuMg	-910
	MgZn ₂	-960
	Al ₃ Mg ₂	-1150
	Mg ₂ Si	-1190
	Al ₈ Mg ₅	-1240

- **Précipités intermétalliques cathodiques**

Les nombreuses particules formées à base de fer (environ une sur deux) sont cathodiques par rapport à l'aluminium. Ce constituant est présent en faible quantité dans l'alliage. Dans les alliages aluminium-cuivre également, les particules à base de cuivre (Al₂Cu) précipitent aux joints de grains. Elles sont plus nobles que la matrice d'autant que leur croissance appauvrit localement l'alliage en cuivre. Une attaque agressive de la matrice anodique se développe généralement autour de ces particules, selon un processus de piqûration plus ou moins sévère.

- **Précipités intermétalliques anodiques**

Dans les alliages à base de magnésium et/ou de silicium, dont le potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'aluminium, les précipités d'Al₃Mg₂ et de Mg₂Si sont plus corrodables que la matrice. Leur dissolution préférentielle aux joints de grains confère aux alliages des séries 5000 et 6000 une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques. L'addition d'éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique. Pour chacun, les principaux changements dans les valeurs de potentiels apparaissent surtout dans l'intervalle de pourcentage où l'élément est en solution solide dans l'aluminium (Figure I.11).

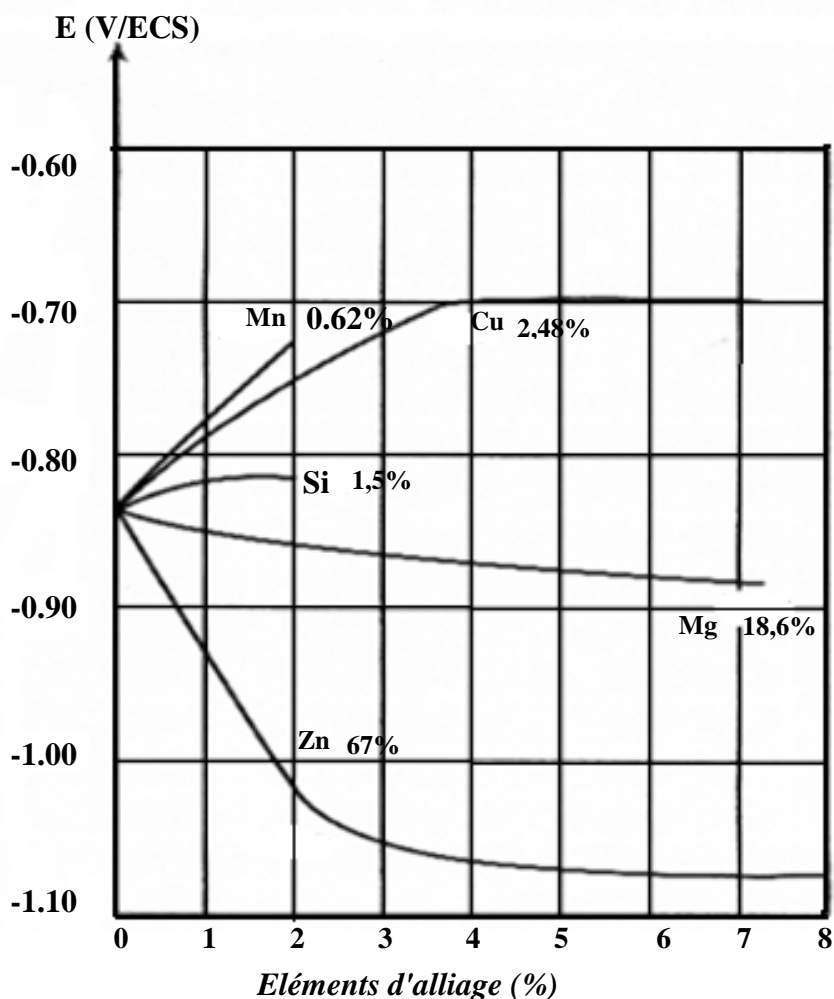


Figure I. 11 Evolution de E_{corr} de Al en fonction du % at. d'éléments d'alliage ajouté. (Les % indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages) [6].

I. 2. 2. 5. Protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel métal – milieu de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{prot}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle ;
- la protection par courant imposé.

I. 2. 2. 5. 1. Protection par anodes sacrificielles

Le courant cathodique nécessaire à l'obtention de la polarisation peut être obtenu en constituant un *système galvanique* par connexion directe d'anodes dites galvaniques ou sacrificielles constituées d'un matériau moins noble que celui à protéger. Ce système est essentiellement utilisé dans les milieux très conducteurs comme l'eau de mer et dans une moindre mesure dans les sols.

I. 2. 2. 5. 1. 1. Choix des anodes sacrificielles

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes:

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le métal à préserver;
- doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence de courant;
- doivent avoir une bonne conductibilité ; une bonne résistance mécanique;
- avoir un coût économiquement supportable.

Les anodes les plus couramment utilisées pour la protection des structures en aciers sont à base de : magnésium, d'aluminium, de zinc et ainsi que leur alliages.

➤ Anodes à base d'aluminium

Les anodes à base d'aluminium sont de trois types (Al-Zn-Hg ; Al-Zn-In ; Al-Zn-Sn). Elles présentent le risque de passivation (notamment à des températures élevées > 50°C qui favorise la formation de la bohémite). Les anodes à base d'aluminium ont une grande capacité et sont plus économiques. Ces anodes sont utilisées pour contrôler la corrosion des structures de grande dimension exposées dans un milieu riche en ions Cl⁻ (eau de mer). Les caractéristiques principales des anodes sont résumées sur le tableau I.9 :

Tableau I. 9 Potentiel des différentes anodes [7].

<i>Anode</i>	<i>Potentiel (V/Ag/AgCl) dans l'eau de mer</i>	<i>Capacité Max (Ah/Kg)</i>
Al-Zn-Sn	-1.00 à -1.10	2600
Al-Zn-Hg	-1.00 à -1.05	2830
Al-Zn-In	-1.00 à -1.15	2700
Zn-Al-Cd	-1.05	780
Mg-Mn	-1.7	1 230
Mg-Al-Zn	-1.5	1230

Ces caractéristiques déterminent la performance de l'anode. Elles dépendent essentiellement des facteurs suivants :

- environnement (salinité, présence de bactéries...);
- structure du matériau de l'anode (composition chimique, mode d'élaboration..etc).

➤ **Anodes à base de Zinc**

Ces anodes donnent un potentiel de protection le plus bas en valeur absolue. Leur utilisation est non souhaitable pour la protection des structures enterrées où la résistivité du milieu est élevée. Les anodes de zinc ont des caractéristiques électrochimiques stables et sont non passivables dans les milieux dont la concentration en ions Cl^- est faible.

I. 2. 2. 5. 1. 2. Facteurs affectant le fonctionnement d'une anode

➤ **impuretés**

Le choix du matériau de base pour l'élaboration des anodes sacrificielles doit être soumis à un contrôle sévère de la composition chimique. Les impuretés en métaux lourds (Fe, Cu, Ni) forment avec l'aluminium des phases intermétalliques (Tableau I.8). Ces phases possédant des potentiels plus nobles (-0.56 V, -0.73 V, -0.52 V) par rapport à celui de l'aluminium (-0.85 V). La valeur du potentiel de corrosion de l'anode augmente, le mécanisme réactionnel à la surface de l'anode est non uniforme.

Il y a deux manières d'éviter les effets néfastes que pourrait engendrer la présence du fer dans l'alliage. On a vu que le fer a un effet défavorable parce qu'il forme une deuxième phase (insoluble) dans l'alliage qui agit en tant que cathode locale. Pour contrôler la quantité de fer supplémentaire présente dans l'alliage de base ou pour l'isoler afin de le rendre inefficace la technique utilisée, dite de "Séquestration", est une addition d'alliage qui formera un composé intermédiaire alternatif avec le fer. Ce composé peut former une crasse qui est supprimée mécaniquement.

Le silicium et l'aluminium sont ajoutés au zinc pour contrôler les effets nuisibles du fer. L'aluminium forme un composé intermédiaire dont l'activité cathodique est plus faible que celle de FeZn_{13} .

Par ailleurs, on ajoute du manganèse dans les alliages d'aluminium et de magnésium pour contrôler le fer. Ainsi, pour les alliages d'aluminium, par exemple, l'activité cathodique de FeAl_3 est évitée par la transformation de FeAl_3 en $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_6$. Ce matériau est censé offrir des possibilités intéressantes de corrosion et ne peut donc pas, produire une activité cathodique significative. Il y a une limite supérieure, au niveau de l'impureté, qui peut être surmontée en alliant des additions. L'addition du manganèse n'est pas efficace dans les alliages Al-Zn-In si la quantité de fer excède 0,22%. Il y a également une limite au niveau de l'addition d'alliage. Considérons, par exemple, l'addition progressive du manganèse dans une anode Al-Zn-In. La figure I.12 montre que le rapport en poids de Mn/Fe augmente sa capacité mais une fois que le rapport de 1:1 est atteint, on note une chute bien plus importante.

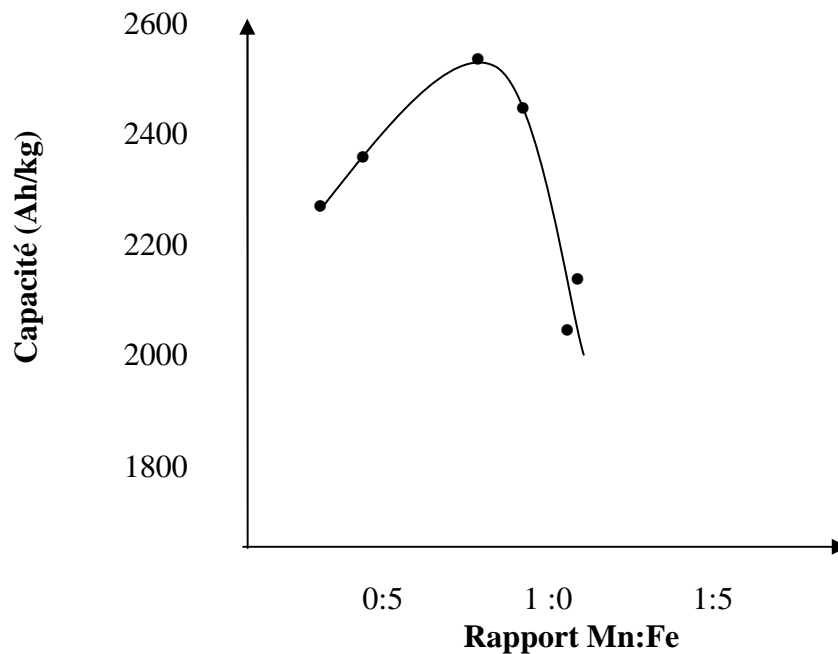


Figure I. 12 Influence du rapport en poids Mn/Fe sur le fonctionnement de l'anode Al-Zn-In-Mn. Composition: Zn(4.0-4.6%)In(0.020-0.029%)Mn(0.004-0.35%)Fe(0.06-0.30%) [7].

D'autres impuretés métalliques (particulièrement le cuivre et le nickel) ont des effets néfastes semblables sur tous les types génériques d'alliage. Dans leur cas la technique dite de "séquestration" ne s'est pas avérée efficace.

➤ Influence des éléments d'addition

Les éléments d'additions peuvent être classés selon la contribution de chacun dans l'amélioration de la performance de l'anode. Un élément d'addition est ajouté au matériau de base pour :

- avoir un potentiel plus électro-négatif que celui du métal de base ;
- Eviter la passivation de l'anode dans le milieu où elle est utilisée ;
- augmenter la capacité de l'anode ;
- améliorer la morphologie de la dissolution ;
- annuler les effets nuisibles des impuretés ;
- améliorer les propriétés mécaniques de l'anode.

De ce fait, on peut résumer les effets des éléments d'addition dans le tableau I.10 :

Tableau I. 10 Effet des éléments d'addition [7].

<i>éléments</i>	<i>effets</i>
Manganèse (Mn)	Il est ajouté pour éliminer l'effet nuisible du fer en évitant la formation de la phase Fe-Al.
Zinc (Zn 5%)	L'addition du zinc, jusqu'à 5%, abaisse le potentiel de l'anode, mais au-dessus de ce niveau aucun avantage n'est obtenu. En dessous de 0,9%, le zinc a peu d'influence sur l'exécution des anodes d'aluminium.
Mercure (Hg), l'indium(In) ou de l'étain(Sn)	Il active la surface de l'anode en évitant sa passivation. il déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives.
Magnésium (Mg 0,2%à2%)	Il améliore les caractéristiques mécaniques du matériau (dureté).
Cadmium (Cd)	Il est ajouté pour favoriser la formation d'un produit mou de corrosion.
Titane (Ti)	Il agit en tant qu'acquéreur pour l'hydrogène ou sert simplement à raffiner les grains et à augmenter le secteur de frontière de grain diluant de ce fait l'effet de fragilisation.

L'addition d'un élément d'alliage au métal de base (aluminium) donne naissance à des structures monophasées, biphasées ou multiphasées. Ces phases sont, en général, dans les alliages d'aluminium sous forme de précipités. Elles sont de nature différente de la matrice, supposée homogène et peuvent être anodique ou cathodique par rapport à celle-ci (voir le tableau I.8). La nature de ses phases prend son importance par son action sur le potentiel libre de dissolution du métal ainsi que sur le mécanisme de circulation des électrons nécessaires pour la protection cathodique dans le couplage galvanique.

I. 2. 2. 5. 1. 3. Installation des anodes

L'installation des anodes est souvent imposée par des considérations géométriques ou techniques. Toutes fois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront

plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près d'une zone cathodique.

I. 2. 2. 5. 2. Protection par courant imposé

C'est une protection électrochimique pour laquelle le courant de protection est fourni par une source extérieure d'énergie électrique (en courant continu). On parle aussi de protection par système énergisés. Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire (anodes inertes qui présentent une très grande longévité). L'avantage d'un système de protection cathodique par courant imposé est qu'il permet de suivre la demande en courant et d'apporter le courant suffisant et nécessaire à la structure pour la protéger.

I. 2. 2. 5. 3. Critères de choix

On a vu que deux types de protection cathodique d'une structure peuvent être envisagés : une protection par anode galvaniques (ou sacrificielles) ou une protection par courant imposé. Le choix d'un système par rapport à un autre devra être établi en tenant compte des comparaisons (Tableau I.11) et d'un certain nombre de facteurs économiques. Dans la pratique pour toutes les conditions (revêtement, résistivité, ...etc.), on peut dimensionner une installation par courant imposé qui répondra au besoin. Par contre, le coût d'une protection par courant imposé est largement supérieur à celui par anodes sacrificielles.

Ainsi, il va de soi que pour des petites structures du type bouée, têtes de puits sous-marines, câbles..., la protection cathodique par courant imposé ne se justifie pas. En revanche, dans le cas de la protection de navires, il devient intéressant d'utiliser un système énergisé avec la possibilité d'ajuster le courant imposé sur la structure en fonction de la vitesse du bateau. Les facteurs économiques ne sont pas toujours ceux déterminant le choix du type de protection par rapport à un autre. Ainsi, les problèmes de maintenance et de suivi de la protection cathodique de système à courant imposé sont très souvent limitatifs de leur emploi. A noter que dans certains cas les deux types de protection cathodique peuvent être employés sur une même structure.

I. 2. 2. 5. 4. Domaine d'application

L'application de la protection cathodique comme moyen de lutte contre la corrosion est utilisé pour des structures lourdes dont les surfaces à protéger baignent dans un milieu conducteur comme: le sol, le béton, les eaux de mer, les installations chimiques, les plates formes de forage pétrolière, etc. Ses applications industrielles principales concernent les canalisations enterrées ou immergées, les réservoirs enterrés, les intérieurs de capacités, en association avec une protection passive par systèmes de peintures ou revêtements spéciaux. Elle est aussi très largement utilisée en milieu

marin : protection des navires, bouées, ouvrages portuaires (en association avec un système de peintures).

Tableau I. 11 Comparaison des deux types de protection: Anodes sacrificielles et courant imposé [8].

	<i>Anodes galvaniques</i>	<i>Système à courant imposé</i>
Installation	Simple	Complexe
Source d'énergie	Non nécessaire	Indispensable
Distribution du courant sur la structure	Homogène	Souvent hétérogène
Poids de la structure	Importante surcharge en poids pour des longues durées de vie	Peu d'accroissement
Influence de la résistivité du milieu	Non envisageable si résistivité trop grande	Aucune difficulté
Débit par anodes	Faible	Elevé
Nombre d'anodes	Important	Faible
Flexibilité dans les conditions de fonctionnement en particulier variation de la demande en courant	Aucune	Grande
Risque de surprotection	Quasi nul sauf dans le cas d'anodes de magnésium	Possible
Interférences avec d'autres structures	Non	Possible
Risques humains	Non	Possible
surveillance	Aisée et occasionnelle	Surveillance continue requise et nécessitant des techniciens spécialisés

CHAPITRE .II

II. 1. Aspect thermodynamique

II. 1. 1. Interface métal /solution

Les processus faradiques sont toujours associés à des processus non faradiques. Dans certaines conditions, il existe à l'interface électrode/solution un domaine de potentiel où aucune réaction de transfert de charge n'a lieu parce que de telles réactions sont thermodynamiquement ou cinétiquement impossibles. Ces derniers peuvent constituer une grande partie de l'irréversibilité du processus. C'est à dire qu'ils sont responsables de la surtension. Cependant, d'autres processus tels qu'une adsorption ou une désorption peuvent se produire et la structure de l'interface électrode/solution évolue avec le potentiel et la composition de la solution.

II. 1. 1. 1. Distribution de charges

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs [1] tels que les propriétés électroniques du solide, l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et la chemisorption d'anions.

On appelle la double couche, la zone interfaciale contenant une séparation de charges, selon le potentiel appliqué. La charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents mais la neutralité reste une condition toujours valable.

II. 1. 1. 2. Description de la double couche

Une description raisonnable de la structure de cette interface est fournie par le modèle de Stern. Par suite de leur diamètre important, les ions solvatés ne peuvent se rapprocher de l'interface métallique au delà d'un plan dit plan externe de Helmholtz (PEH). Une zone diffuse légèrement chargée dite de Gouy Chapman existe au delà du plan d'Helmholtz externe. Les ions solvatés du plan externe de Helmholtz et de la zone de Gouy Chapman ne sont liés à l'interface que par des forces électrostatiques indépendantes de la nature chimique des ions. La figure II. 1 présente la structure de l'interface. Elle fait ressortir une structure en triple couche que l'on désigne souvent sous le vocable de *double couche* en assimilant implicitement le plan interne d'Helmholtz à la surface du métal [1] :

- zone entre le métal et le plan de Helmholtz interne dite zone de Stern (zone de contact) dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dixièmes de nm;
- zone entre les plans de Helmholtz interne et externe dite zone de Helmholtz dans laquelle on trouve des ions solvatés (l'épaisseur est de l'ordre du nm);
- couche diffuse de Gouy-Chapman.

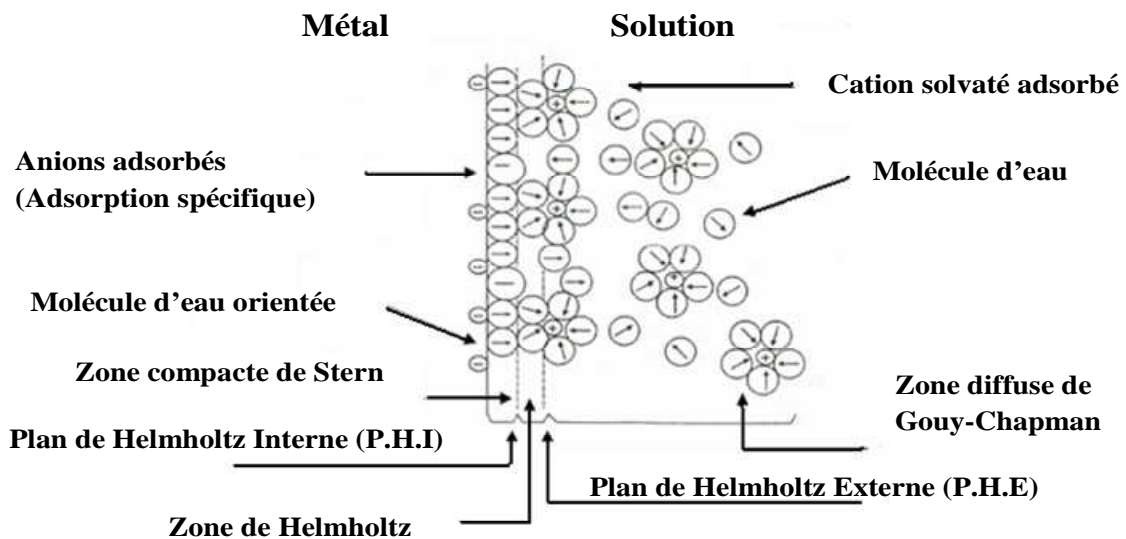


Figure II. 1 Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution [1].

II. 1. 2. Notion de potentiel

II. 1. 2. 1. Tension d'électrode

La tension absolue d'une électrode qu'on exprime par la relation suivante [1] :

$$\Delta\varphi_{absolue} = \varphi_{métal} - \varphi_{solution} \quad [II. 1]$$

Cette tension n'est pas mesurable, car elle s'établit entre deux phases de natures différentes (solide et liquide) par conséquent la différence des potentiels de deux électrodes est accessible à la mesure, si l'une des deux électrodes est prise comme référence. La différence de potentiels E mesurée entre les deux est appelée (potentiel relatif) ou (tension relative) de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence. Qu'on peut exprimer par [1]:

$$E = \Delta\varphi_{abs,él} - \Delta\varphi_{abs,Réf} \quad [II.2]$$

Où :

E : tension relative de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence;

$\Delta\varphi_{abs,él}$: la tension absolue de l'électrode considérée;

$\Delta\varphi_{abs,Réf}$: la tension absolue de l'électrode de référence.

Il est alors possible d'établir une échelle des potentiels relatifs pour différentes électrodes en prenant pour origine des potentiels celui de l'électrode de référence dont le potentiel est connu et stable.

II. 1. 2. 2. Électrode de référence

L'électrode de référence est la seconde demi-pile du montage, choisie parmi quelques uns des systèmes électrochimiques les plus réversibles et les plus simples, ou les plus commodes à mettre en œuvre. D'un point de vue théorique, c'est l'électrode standard à hydrogène (ESH) dont le potentiel standard est fixé à zéro de manière arbitraire. Pour une température de 298°K, $P_{H_2} = 0$ et $(H^+) = 1$, $E_{\text{éq}}(\text{ESH}) = 0$. Dans la pratique, l'outil est complexe et difficile à manipuler. De ce fait, on préfère utiliser des électrodes plus conventionnelles, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 Potentiels relatifs de quelques électrodes de référence à 25°C, en V/ESH [2].

Type d'électrode	Désignation	Electrolyte	$E_{\text{éq}}$ (V/ESH)
Electrode au calomel saturé	ECS	KCl, saturé	+ 0,242
Electrode à sulfate mercurieux saturé	ESS	K ₂ SO ₄ , saturé	+ 0,615
Electrode à chlorure d'argent	Ag /AgCl	KCl, saturé	+ 0,290
Electrode à sulfate de cuivre Saturé	Cu/CuSO ₄	CuSO ₄ , saturé	+ 0,316

Exemple

- Electrode au calomel Hg₂Cl₂ saturée en KCl

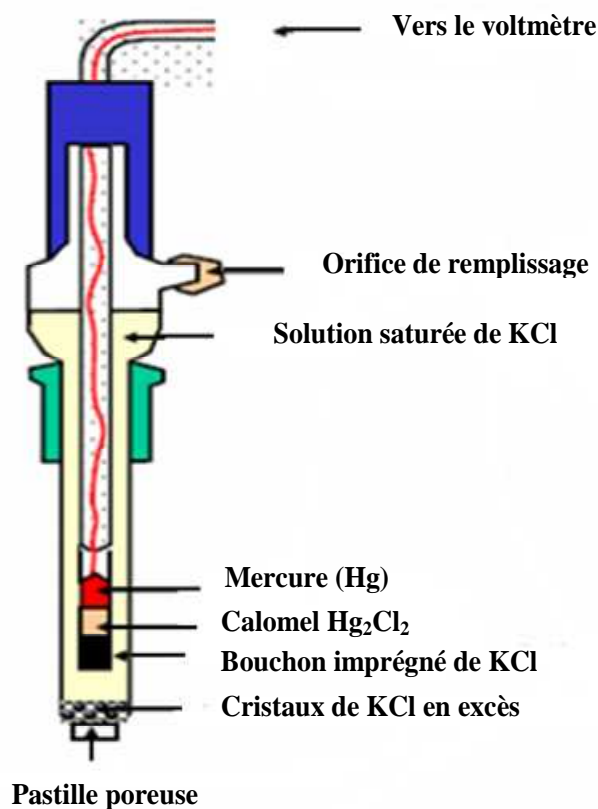


Figure II. 2 Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturé en KCl [2].

II. 1. 2. 3. Mesure des potentiels standards

Pour mesurer le potentiel standard d'un métal quelconque qui s'ionise jusqu'à l'équilibre, par rapport à la solution de son sel, il est nécessaire de réunir cette demi pile à une autre demi pile prise comme référence, telle que l'électrode d'hydrogène ou l'électrode au calomel. Une pile complète est alors formée. La force électromotrice (f.e.m) se mesure au moyen d'un potentiomètre ou d'un voltmètre à haute impédance d'entrée. Les potentiels standards sont des constantes parfaitement définies pour chaque métal, tableau II. 2.

Tableau II. 2 Potentiels standards de quelques métaux, par rapport à l'électrode Standard à Hydrogène (ESH) [2].

Réaction d'électrode	Potentiel (V)/ ESH
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1.42
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1.20
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	+ 0.83
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0.80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+ 0.80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0.13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0.14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0.25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	- 0.27
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	- 0.40
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0.44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}$	- 1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	- 1.66.
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	- 2.34
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$	- 2.71

II. 1. 2. 4. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est le potentiel pris par un métal plongeant dans un électrolyte contenant ses ions métalliques. Son expression et sa valeur sont obtenus en appliquant *la loi de Nernst* au système redox considéré.

Dans le cas d'une électrode simple, l'interface est le siège d'une seule réaction d'électrode. Le potentiel pris par l'électrode à l'abandon, dans la solution, représente le potentiel d'équilibre thermodynamique ($E_{\text{éq}}$) de la réaction redox mis en jeu. Il est aussi appelé *potentiel de Nernst* ou *potentiel réversible* (E_{rev}) ou *potentiel d'abandon* pour un courant extérieur nul $E_{i=0}$.

- *Loi de Nernst*

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique, à celle de son potentiel standard et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles. Ainsi, si on considère la réaction:



La relation de Nernst nous permet d'écrire :

$$E_{\text{éq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_R^b} \quad [\text{II.4}]$$

avec:

$E_{\text{éq}}$: force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique;

E^0 : constante caractéristique de la pile, désigne f.e.m. de la pile à l'état standard ou les activités de toutes les espèces ont la valeur 1;

R : constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$;

F : à $96500 \text{ Coulombs.mole}^{-1}$;

T : température absolue ($^{\circ}\text{K}$);

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

a_{Ox} : activité des espèces oxydées (réactifs), exprimée en $[\text{mol.L}^{-1}]$;

a_{Red} : activité des espèces réduites (produits), exprimée en $[\text{mol.L}^{-1}]$.

D'une manière plus générale, si on considère l'équilibre suivant :



La relation de Nernst généralisée s'écrit sous la forme suivante :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{(Ox_1)^a (R_2)^b}{(R_1)^c (Ox_2)^d} \quad [\text{II. 6}]$$

avec:

$$E = E_1 - E_2 \quad \text{et} \quad E^0 = E_1^0 - E_2^0$$

II. 1. 2. 5. Potentiel de corrosion (E_{corr})

Le potentiel mixte d'une électrode est une grandeur dépendant des facteurs cinétiques des réactions, contrairement au potentiel de Nernst qui dépend de facteurs thermodynamiques.

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert. La figure II. 3 présente la variation temporelle du potentiel de corrosion d'un matériau où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre.

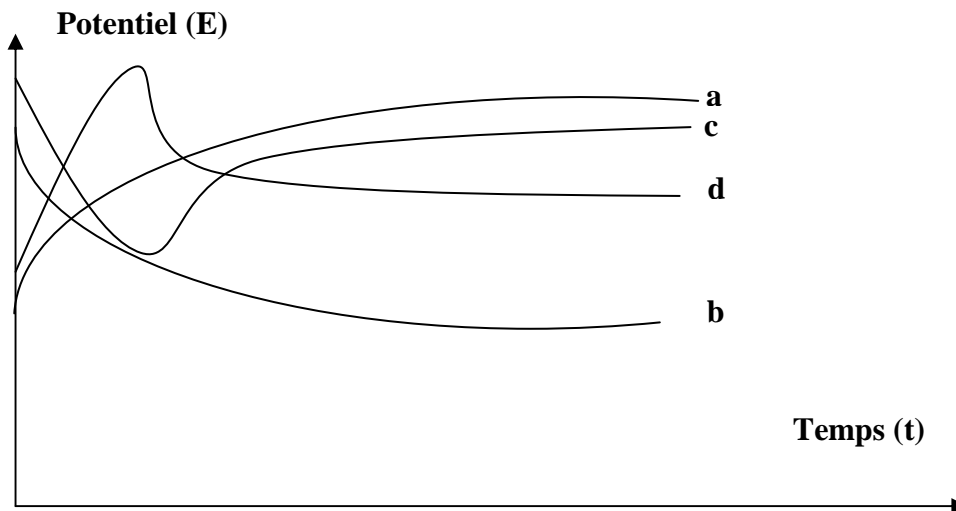


Figure II. 3 Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.

- **courbe a** : le potentiel évolue, dès l'immersion, vers des valeurs plus nobles avant de se stabiliser. Ce comportement met en évidence un phénomène de passivation. c'est l'exemple du fer plongé dans l'acide nitrique concentré HNO_3 ;
- **courbe b** : le potentiel évolue vers des valeurs plus électro-négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontanée avant de se stabiliser au bout d'un certain temps d'immersion dans la solution corrosive. C'est une situation de corrosion continue d'un métal comme le fer dans de l'acide chlorhydrique;
- **courbe c** : l'évolution spontanée du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives peut identifier une destruction d'une couche passive préexistante à la surface d'un matériau. le potentiel de l'électrode évolue ensuite vers des valeurs plus électro-positives avant de se stabiliser. Il s'agit là d'un phénomène de passivation du métal par un agent oxydant de la

solution. Ce pourrait être l'exemple de l'aluminium (Al) plongé dans de l'acide nitrique HNO_3 moyennement concentré : l'ion H^+ détruit la couche d'oxyde d'aluminium (alumine) Al_2O_3 préexistante puis l'ion oxydant nitrate NO_3^- oxyde à nouveau le métal en Al_2O_3 ce qui explique l'évolution du potentiel de l'électrode vers des valeurs plus nobles;

- **courbe d** : dès l'immersion, le potentiel évolue vers des valeurs plus nobles caractérisant un phénomène de passivation spontanée (formation d'une couche passive). Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électronégatives ; il s'agit de la rupture de la couche passive formée. Le potentiel évolue ensuite vers un état stationnaire à des valeurs plus électronégatives ce qui caractérise un phénomène de corrosion uniforme. C'est l'exemple du métal aluminium plongé dans une solution chlorurée contenant des ions oxydants.

Le potentiel de corrosion que prend un métal dans un milieu se mesure par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder : la mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion. Elle permet uniquement de classer les métaux dans une série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion.

II. 2. Aspect cinétique

L'étude thermodynamique d'un système électrochimique se révèle le plus souvent insuffisante pour comprendre et interpréter les phénomènes physico-chimiques qui se produisent à l'interface électrode solution. L'étude de la vitesse d'une réaction électrochimique apporte les compléments nécessaires.

II. 2. 1. Surtension électrochimique

II. 2. 1. 1. Électrode simple

C'est le cas d'un système métal-électrolyte à l'interface duquel une seule réaction d'électrode se déroule. Dans un tel système le potentiel pris par l'électrode, à l'abandon dans la solution, est le potentiel d'équilibre thermodynamique ($E_{\text{éq}}$) du couple redox mis en jeu. Si on impose à l'électrode métallique un potentiel, E , différent de son potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$, un courant traverse l'interface. La différence entre le potentiel E pris par une électrode simple et son potentiel à l'équilibre $E_{\text{éq}}$ est appelée *surtension η de l'électrode* :

$$\eta = E - E_{\text{éq}} \quad [\text{II. 7}]$$

- $\eta > 0$ si E est supérieur à $E_{\text{éq}}$, l'électrode est le siège d'une réaction anodique.

- $\eta < 0$ si E est inférieur à $E_{\text{éq}}$, dans ce cas, l'électrode est le siège d'une réaction de réduction. Ainsi à une surtension négative correspond le passage d'un courant cathodique.

➤ **Densité de courant**

La grandeur densité de courant i , sera souvent utilisée. Elle est définie comme le rapport de l'intensité I , à la surface de l'électrode S :

$$i = \frac{I}{S} \quad [\text{II. 8}]$$

Où : I en ampère (A) ; S en mètre carré (m^2) et i en ampère par m^2 ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$).

➤ **Densité de courant échange i_0**

Lorsqu'un système électrochimique constitué d'un seul couple redox est à l'équilibre, la densité de courant globale est nulle, on définit sa densité de courant d'échange i_0 : elle est égale à la valeur de la densité de courant d'oxydation $|i_c|$ puisque à l'équilibre on a :

$$i_a = -i_c \quad [\text{II. 9}]$$

Ainsi, pour un couple Ox/Red à l'équilibre la densité de courant d'échange est :

$$i_0 = i_a = -i_c \quad [\text{II.10}]$$

1. Un système rapide

Si l'électrode est parcourue par un courant important, son potentiel varie peu même en s'éloignant peu du potentiel d'équilibre, le courant qui circule est vite grand. il existe un domaine de potentiels pour lequel la réaction d'oxydation et de réduction se produisent simultanément, mais à des vitesses différentes, Figure II.4.

Pour ce type de système, la densité de courant d'échange est nettement supérieure à celle d'un système lent, ils sont du type : M^{n+}/M ; anion/sel précipité/métal.

2. pour un système lent

Pour ce type de système pour que l'électrode soit parcourue par un courant non négligeable, il faut se placer loin de son potentiel d'équilibre. Il n'existe pas de domaine de potentiels pour lequel l'oxydation et la réduction pouvant se produire simultanément Figure II.4.

Les systèmes lent sont nombreux, tous ceux qui font intervenir l'élément oxygène et en particulier le couple O_2/H_2O sur n'importe quel métal. Un système peut être rapide sur un métal et lent sur un autre comme :

- H^+/H_2 sur le Pt: $i_0 = 10^{-1} \text{ A.dm}^{-2}$ et sur Hg: $i_0 = 10^{-10} \text{ A.dm}^{-2}$ [9].

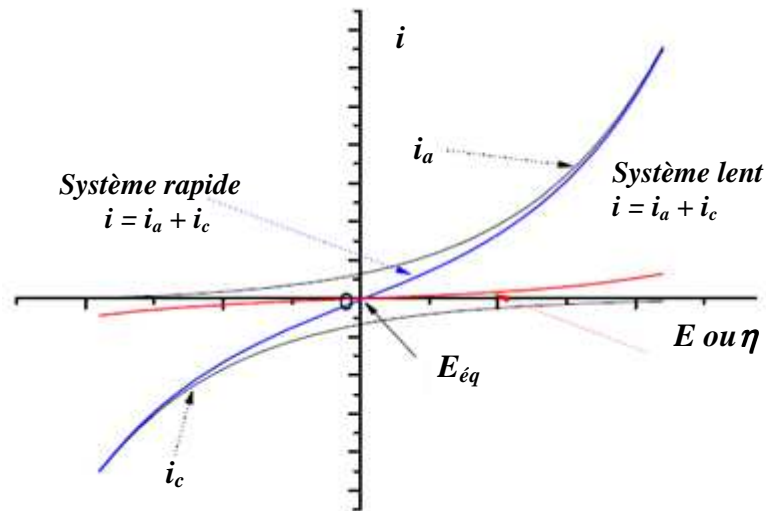


Figure II. 4 Courbe $i = f(E)$ des deux systèmes lent et rapide.

II. 2. 1. 2. Electrode multiple ou mixte

On appelle électrode mixte un système métal-électrolyte à l'interface duquel plusieurs réactions d'électrode se déroulent, et le potentiel pris est E_M . A l'abandon, une électrode mixte prend un potentiel appelé (potentiel mixte E_M) dont la valeur dépend des vitesses des réactions anodique et cathodique, et se situe entre les potentiels d'équilibre de chacune des réactions partielles. Le potentiel mixte d'une électrode est une grandeur dépendant des facteurs cinétiques des réactions. La différence entre le potentiel E pris par une électrode multiple et son potentiel mixte d'abandon E_M est appelée polarisation, Π , de l'électrode :

$$\Pi = E - E_M \quad [\text{II. 11}]$$

On confond couramment les termes (surtension) et (polarisation) les deux grandeurs étant une différence entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'abandon.

➤ Densité de courant

Le potentiel mixte (E_M) pris par une électrode multiple correspond à une densité de courant globale, i_{corr} , nulle ou encore à une densité de courant d'oxydation, i_a , égale à la valeur absolue de la densité de courant de réduction $|i_c|$. Ainsi on peut écrire :

$$i_{corr} = i_a = |-i_c| \quad [\text{II. 12}]$$

II. 2. 2. Mécanisme des réactions électrochimiques

L'origine de la surtension doit être recherchée dans le mécanisme de transformation électrochimique. Cette dernière est la résultante d'une série d'étapes consécutives, la vitesse du processus global étant alors celle de la transformation la plus lente, appelée *étape cinétiquement déterminante*. Le schéma de la figure II.5 illustre la complexité du phénomène. Selon la nature de chacune des étapes du processus, on distingue différents types de surtension et chacune d'elles participe à la surtension globale:

- La première étape consiste en le transfert de l'espèce électroactive, Ox , vers la surface de l'électrode; à cette première étape correspond une *surtension dite de transfert de masse des réactifs*, η_{rm} . Au sein de l'électrolyte, le transfert de masse d'une espèce ionisée peut se réaliser sous trois modes: *migration, diffusion et convection*.
- Lors de la deuxième étape, l'espèce électroactive subit une désolvatation ou une décomplexation éventuelle ; il y correspond une *surtension chimique*, η_{chim} , qui, dans bien des cas, est négligeable.
- L'étape électrochimique comprend alors, en général, plusieurs sous-étapes souvent difficilement identifiables de manière isolée: l'adsorption sur l'électrode de l'entité qui va participer au transfert de charge, le transfert d'électrons proprement dit avec les modifications moléculaires que cela implique, les réarrangements qui peuvent éventuellement suivre le transfert de charge (ex. : cristallisation lors du dépôt de métaux) et la désorption du produit de la réaction électrochimique. A cette étape, particulièrement complexe, est associée *la surtension de transfert de charge*, η_{tc} .
- La réaction éventuelle des produits de la réaction électrochimique constitue la quatrième étape ; elle induit une *surtension chimique*, $\eta_{p.chim}$.
- La dernière étape consiste enfin au transfert de masse du produit depuis l'interface vers le cœur de l'électrolyte, à laquelle est associée une *surtension de transfert de masse des produits*, $\eta_{p.tm}$.

Dans le cas d'une formation de gaz à la surface de l'électrode, cette surtension peut résulter de l'accrochage éventuel des bulles de ce gaz à l'interface.

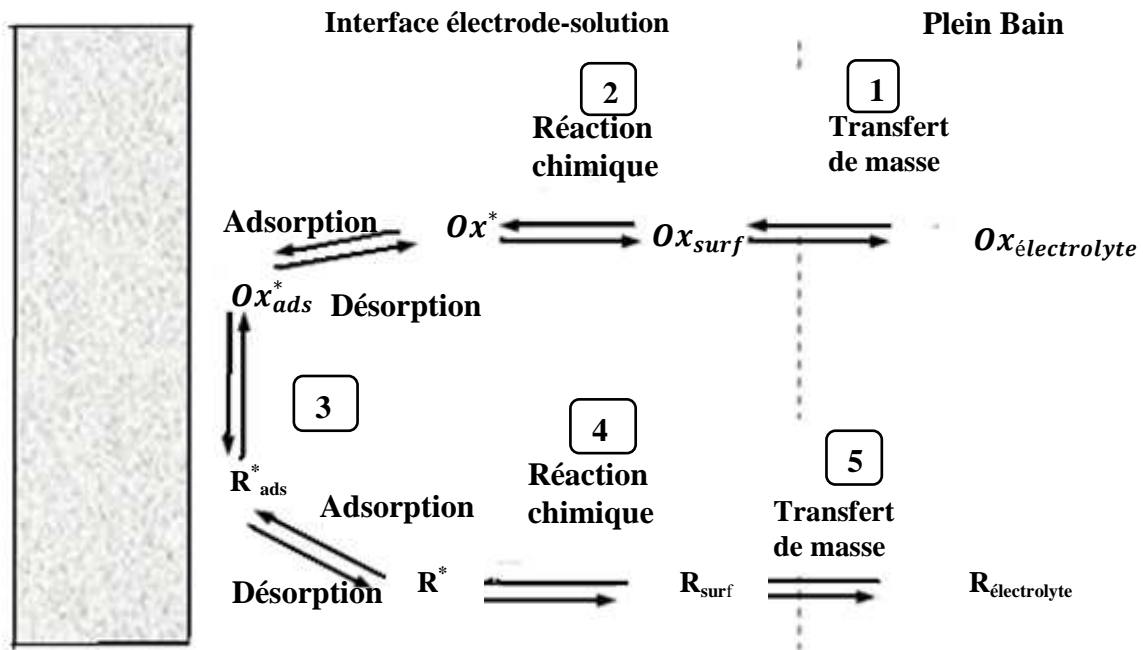


Figure II. 5 Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode [6].

Une ou plusieurs de ces étapes sont nécessairement déterminantes de la vitesse et limitent donc l'amplitude du courant. La tension expérimentale peut être considérée comme intégrant la somme de toutes ces surtensions :

$$\eta_T = \eta_{tc} + \eta_{tm} \quad [\text{II. 13}]$$

Ceci n'exclut cependant pas que l'une d'elles, celle associée à l'étape cinétiquement déterminante, soit en fait essentielle, vu son importance nettement supérieure à celle des autres surtensions. La vitesse de la réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles intermédiaires. L'étape qui limite le courant par sa lenteur, et crée une polarisation de l'électrode est appelée, étape *cinétiquement déterminante* ; c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction (dans certains cas, plusieurs étapes participent à la limitation du courant).

II. 2. 2. 1. Cinétique contrôlée par le transfert de charge ($\eta_T = \eta_{act}$)

Dans le cas présent, où le transfert de masse n'est pas cinétiquement limitant, à toute valeur du courant, la surtension sert uniquement comme source d'énergie d'activation pour le transfert

d'électrons. Elle constitue l'énergie d'activation nécessaire pour amener la vitesse de la réaction hétérogène à la valeur que reflète l'intensité du courant.

La théorie de la cinétique électrochimique permet d'établir la relation entre la densité de courant (i) et la surtension (η) relative à l'électrode étudiée lorsque le processus de transfert d'électrons gouverne la vitesse de la réaction électrochimique globale.

II. 2. 2. 1. 1. Relation de Butler Volmer

Si on considère la réaction d'électrode suivante:



Les densités de courant partielles pour les réactions d'oxydation et de réduction généralement admises actuellement sont :

✓ Courant anodique (positif) :

$$i_a = Fk_a C_R \exp\left(+\frac{\alpha_a F}{RT} E\right) \quad [\text{II. 15}]$$

✓ Courant cathodique (négatif) :

$$i_c = -Fk_c C_{Ox} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} E\right) \quad [\text{II. 16}]$$

avec :

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \quad [\text{II. 17}]$$

k_a et k_c sont des constantes de vitesse des réactions anodique et cathodique respectivement. α_a et α_c sont les coefficients de transfert anodique et cathodique.

La densité de courant total est obtenue en sommant les équations II. 15 et 16, soit ;

$$i = Fk_a C_R \exp\left(+\frac{\alpha_a F}{RT} E\right) - Fk_c C_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a)F}{RT} E\right) \quad [\text{II.18}]$$

La figure II.4 met en évidence la dépendance des densités courant partielles du potentiel d'électrode. Il faut cependant noter que dans la littérature électrochimique, la définition du coefficient de transfert, α_a , n'est pas unique. Ainsi dans certains cas on préfère utiliser α_c pour la réaction cathodique et $1-\alpha_c$ pour la réaction anodique. On peut aussi trouver les symboles comme β .

En introduisant le courant d'échange i_0 :

$$|i_0| = Fk_a C_R^0 \exp\left(+\frac{\alpha_a F}{RT} E_{\acute{e}q}\right) = Fk_c C_{Ox}^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a)F}{RT} E_{\acute{e}q}\right) \quad [\text{II. 19}]$$

avec $E_{\text{éq}}$, le potentiel d'équilibre de Nernst pour $i = 0$; c_R^0 et c_{Ox}^0 représentent les concentrations au sein de la solution. En considérant par ailleurs la relation II.7, on peut arriver à la relation suivante :

$$i = i_0 \left[\frac{c_R}{c_R^0} \exp + \frac{\alpha_a F}{RT} \eta - \frac{c_{Ox}}{c_{Ox}^0} \exp - \frac{(1-\alpha_a)F}{RT} \eta \right] \quad [\text{II. 20}]$$

Dans le cas particulier où la concentration à la surface est voisine de la concentration au sein de la solution ($c \cong c^0$), on obtient alors la relation de Butler Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp + \frac{\alpha_a F}{RT} \eta - \exp - \frac{(1-\alpha_a)F}{RT} \eta \right] \quad [\text{II.21}]$$

II. 2. 2. 2. Contrôle mixte de la cinétique (régime activation et diffusion)

En pratique, le contrôle de la réaction électrochimique peut évidemment être mixte dans la mesure où les surtensions de transfert de masse et de transfert de charges atteignent des valeurs significatives. Dans ce cas, on distingue trois zones sur la courbe d'évolution de i , ou $\log i$, en fonction du potentiel d'électrode E (figure II. 6).

- La première zone, tant que le courant reste largement inférieur au courant limite de diffusion, le transfert de charge est uniquement limitatif de vitesse et le courant évolue en fonction du potentiel selon la relation de Bulter-Volmer.
- Dans la deuxième zone, le courant évolue progressivement vers le courant limite de diffusion, l'effet du transfert de masse devient plus marqué et la surtension globale résulte de la contribution des deux phénomènes.
- Dans la dernière zone, le transfert de masse devient exclusivement limitatif de la cinétique, le courant devient indépendant du potentiel appliqué à l'électrode : le courant limite de diffusion est atteint.

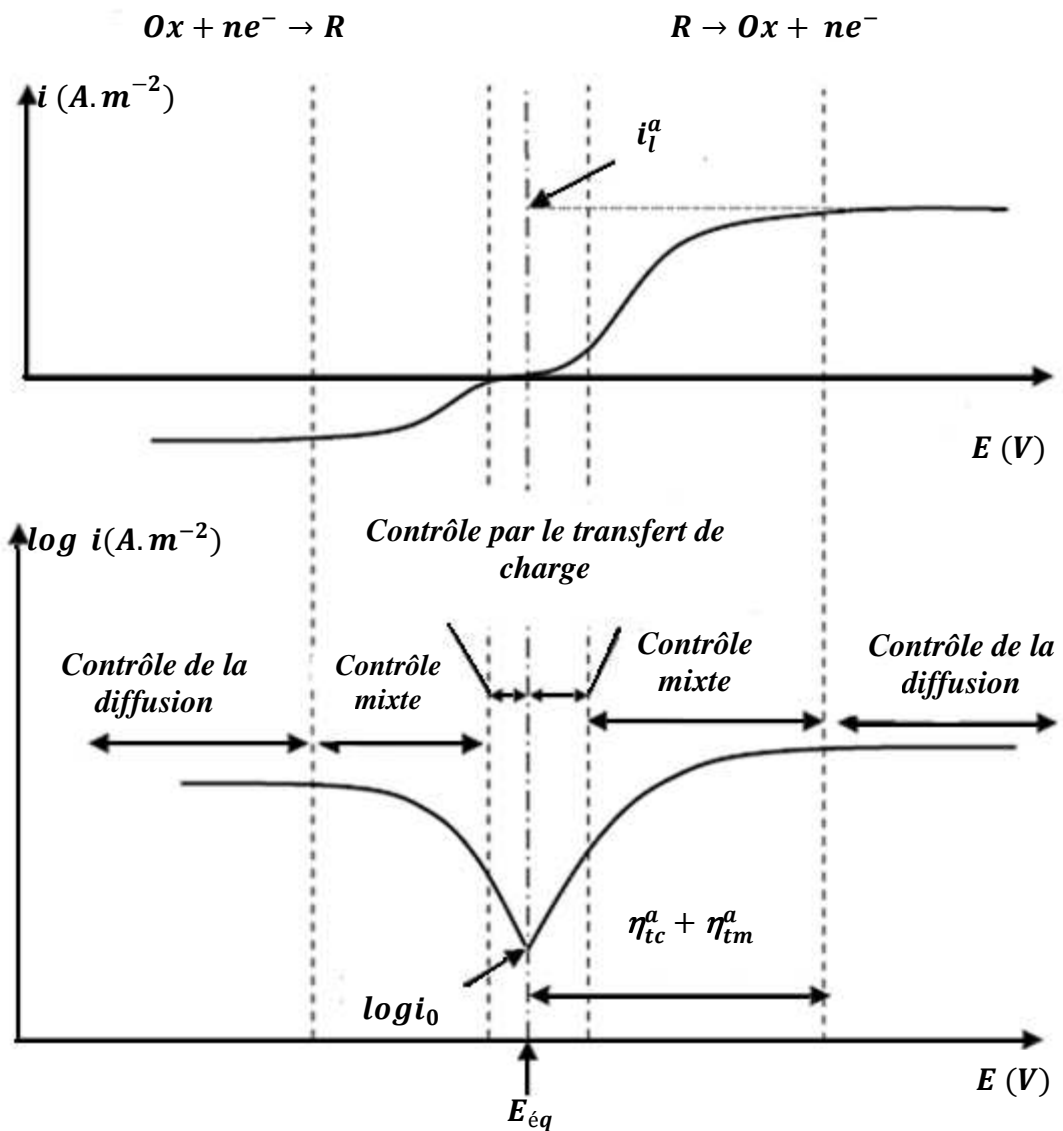


Figure II. 6 Diagrammes complets i - E et $\log i$ - E d'une réaction électrochimique.

La vitesse d'apport par diffusion des espèces électroactives vers l'électrode ou vers la solution selon le sens de la relation est du même ordre de grandeur que la vitesse de transfert de charge à l'état stationnaire. Ainsi, la densité de courant total en régime mixte de diffusion-transfert est donnée par la relation suivante :

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \exp \alpha_a \frac{nF}{RT} \eta - \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) \exp -(1 - \alpha_a) \frac{nF}{RT} \eta \right] \quad [\text{II. 22}]$$

Cette relation englobe les termes d'activation pure et de diffusion pure (i_0 ou i_{corr} ; $i_{l,a}$; $i_{l,c}$). Il est donc possible de séparer l'activation de la diffusion en effectuant une *correction de la diffusion*.

II. 2. 3. Détermination des paramètres cinétiques

II. 2. 3. 1. Pentes de Tafel (b_a , b_c)

Les courbes de polarisation $i = f(E)$ présentent une partie linéaire dans un domaine anodique et cathodique limité, appelé domaine de Tafel. Le tracé de ces courbes en coordonnées semi-logarithmiques, pour des surtensions $\eta \geq |100|$ mv présentent des parties linéaires communément appelées droites de Tafel.

▪ Régime d'activation pur

Comme l'indique la relation de Butler-Volmer, la cinétique est d'autant plus lente que le courant d'échange, i_0 , est faible. Il est donc nécessaire d'avoir une surtension d'activation plus élevée pour obtenir une valeur donnée du courant. Par contre, si le courant d'échange est très grand, le système peut fournir des courants intenses, pour des valeurs très petites de la surtension.

On notera, en outre, que si la surtension (en valeur absolue) est élevée, l'une des réactions devient négligeable et l'équation [II.21] peut être simplifiée.

Ainsi, une polarisation en direction cathodique traduit des surtensions négatives. Pour des surtensions très négatives, η_c , l'équation de Butler Volmer peut s'écrire :

$$i = i_0 \exp - \beta \frac{nF}{RT} \eta \quad [\text{II. 23}]$$

soit :

$$\ln i = \ln i_0 - \beta \frac{nF}{RT} \eta \quad [\text{II.24}]$$

On peut aussi exprimer η_c :

$$\eta_c = \frac{2.303RT}{\beta nF} (\log i_0 - \log i) \quad [\text{II. 25}]$$

La dernière relation représente l'équation d'une droite appelée *droite de Tafel*, associée à un processus cathodique. Elle exprime la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant :

$$\eta_c = a + b_c \log i \quad [\text{II. 26}]$$

et la pente de Tafel cathodique, b_c , déduite :

$$b_c = \frac{2.303RT}{\beta nF} \quad [\text{II. 27}]$$

et le coefficient de transfert cathodique β :

$$\beta = \frac{0.06}{nb_c} \quad [\text{II.28}]$$

De la même manière, on exprime la pente et le coefficient de transfert anodique pour une valeur de surtension très positive, η_a :

$$b_a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \quad [\text{II.29}]$$

et :

$$\alpha = 2.303 \frac{RT}{b_a nF} \quad \text{ou bien} \quad \alpha = \frac{0.06}{nb_a} \quad [\text{II.30}]$$

Une telle *droite de Tafel* associée à une réaction de réduction est représentée sur la figure II.7 où est également reprise la droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation.

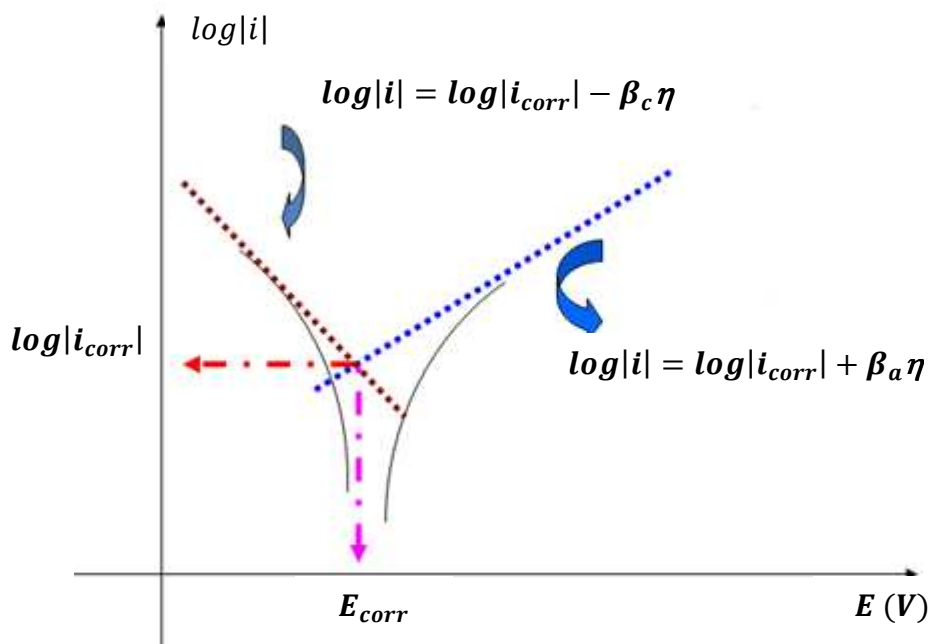


Figure II. 7 Représentation de la relation *Bulter-Volmer* (*droites de Tafel*)

▪ **Régime mixte**

Pour un régime mixte, si on impose une tension fixe, les concentrations des espèces intermédiaires et les densités de courant varient avec le temps, et la réaction globale n'obéit pas à la loi de Bulter-volmer [II.21] mais à la formule de surtension en régime mixte [II. 22]. La détermination des pentes de Tafel dans ce cas est réalisable mais en passant par *la correction de diffusion*.

Les pentes de Tafel, b_a , b_c , s'expriment en volt par décades « *unités semi-logarithmiques par unité de tension* ». Les valeurs des marges cathodique et anodique sont fixées à 250 mV de part et d'autre de E_{corr} , pour négliger la contribution du courant inverse lors d'un processus cathodique ou anodique. Ainsi chacun des deux processus est caractérisé par des phénomènes qui surgissent en balayant les valeurs du potentiel.

II. 2. 3. 2. Détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation (i_{corr} , R_p)

➤ *Le courant de corrosion i_{corr}*

La figure II. 7 présente la méthode graphique de la détermination de la densité de courant de corrosion. En effet, l'intersection des droites de Tafel cathodique et anodique donne les coordonnées (i_{corr} , E_{corr}). Cependant, on peut aussi déduire le courant de corrosion en considérant uniquement la droite de Tafel cathodique puisqu'une polarisation cathodique ne corrode pas l'échantillon.

➤ *Résistance de polarisation R_p*

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage en potentiel de quelques millivolts de l'ordre de $\Delta V = \pm 10\text{mV}$ autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. Elle est également connue sous le nom de polarisation linéaire (formule de Stern et Geary).

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{1}{2.303 i_{corr}} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right) \quad [\text{II.31}]$$

La résistance de polarisation, R_p , est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

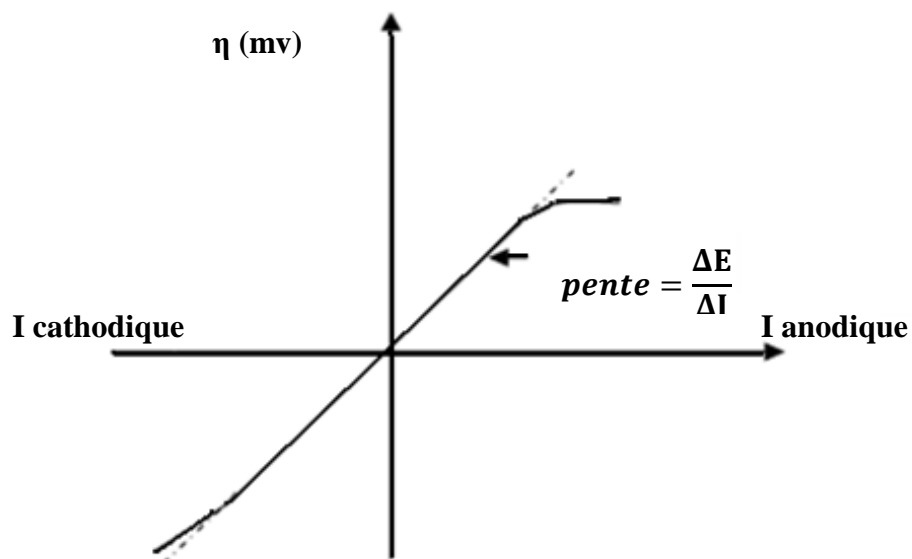


Figure II. 8 Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation.

Une méthode indicatrice de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour des réactions simples de transfert de charge :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{K}{R_p} \quad [\text{II.32}]$$

$$K = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad [\text{II.33}]$$

où b_a et b_c sont les pentes anodique et cathodique de Tafel. Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel, b_c , est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303 R_p} \quad [\text{II.34}]$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle du transfert de charge, b_c , est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$i_{corr} = \frac{b_c}{2.303 R_p} \quad [\text{II.35}]$$

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de sa simplicité. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des pentes de Tafel, b_a , b_c , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation.

II. 2. 4. Etude du couplage galvanique

Une situation très importante dans de nombreux phénomènes de corrosion est celle où deux matériaux différents se trouvent en contact électrique alors qu'ils sont exposés à un milieu corrosif. On dit alors qu'il y'a « couplage galvanique » entre les matériaux.

II. 2. 4. 1. Théorie électrochimique de la corrosion galvanique

La figure II. 9 illustre une représentation schématique d'une pile de corrosion formée par deux métaux ou alliages, A et C, de potentiel de corrosion différents. Ce processus de corrosion galvanique est caractérisé par le couple (I_g , E_g) qui représente respectivement, le courant galvanique et le potentiel de couplage aux deux électrodes. I_g , E_g sont fonction de la nature des matériaux couplés et le milieu corrosif.

Ainsi la pile débitera un courant galvanique qui est donné par la relation suivante :

$$I_g = \left| \frac{E_{corr}^C - E_{corr}^A}{R_A + R_C + R_e} \right| \quad [\text{II.36}]$$

Où :

E_{corr}^A, E_{corr}^C : potentiels de corrosion des deux métaux qui constituent la pile galvanique ;

R_A : résistance de l'anode ;

R_C : Résistance de la cathode ;

R_e : Résistance de l'électrolyte.

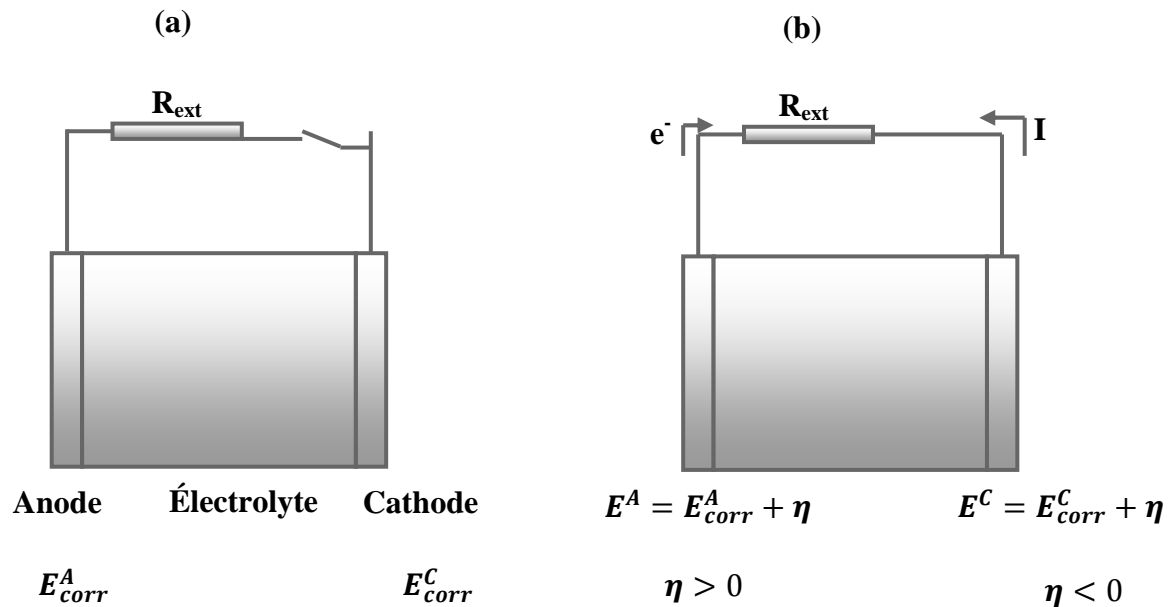
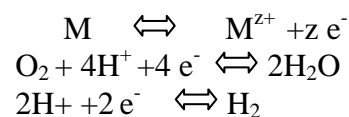


Figure II. 9 Pile de corrosion : (a) circuit ouvert, (b) circuit fermé.

L'estimation de la corrosion galvanique ne peut être effectuée qu'en mesurant le courant généré par le couple en fonction du temps. Les variations de ce courant reflètent les changements et les évolutions à l'interface métal/électrolyte. La valeur moyenne du courant, dérivé de la courbe $i = f(t)$ permet de classer les métaux et les alliages selon des séries galvaniques plus significatives que les séries électrochimiques. Cependant, la mesure directe de ce courant est difficile parce que le métal qui se corrode est constitué de plusieurs cellules de corrosion reliées électriquement. Ce type de corrosion dépend des propriétés de l'interface métal/solution de chaque élément du couple, de la position des potentiels de corrosion dans la série galvanique ainsi que du rapport des surfaces du couple. La combinaison de ces facteurs rend complexe l'expression du phénomène de corrosion galvanique.

Nous exposons dans les paragraphes suivants quelques aspects théoriques de ce processus de corrosion. A cet effet, considérons un métal corrodable en présence du dioxygène ; il se produira les réactions suivantes:



Dans le cas général on ne considère que deux réactions : l'une anodique et l'autre cathodique en n'envisageant que les réactions pouvant se produire au voisinage du potentiel de dissolution du métal. Différents processus peuvent régir la relation entre le courant et la surtension :

- La relation courant-tension d'un métal :

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{E-E_{corr}}{0.434b_a}\right) - \exp\left(\frac{E-E_{corr}}{0.434b_c}\right) \right] \quad [\text{II.37}]$$

Où b_a et b_c sont respectivement les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique se produisant sur le métal.

Trois cas peuvent se présenter :

a. Cas d'une polarisation notable des deux éléments du couple

Les deux métaux, A (l'anode) et C (la cathode), couplés électriquement; leur potentiel galvanique E_g est éloigné des potentiels de corrosion E_{corr}^A et E_{corr}^C ($> 50\text{mV}$) ; on observera:

- La dissolution active du métal A, qui est donné par son courant de dissolution :

$$I_a^A = i_{corr}^A S_A \exp\left(\frac{E_g - E_{corr}^A}{\beta_a^A}\right) \quad [\text{II.38}]$$

- Le courant de réduction de l'oxydant (H^+ , H_2O ou O_2) sur le métal C, est donné par la relation:

$$I_c^C = i_{corr}^C S_C \exp\left(\frac{E_{corr}^C - E_g}{\beta_c^C}\right) \quad [\text{II.39}]$$

β_a^A et β_c^C sont des constantes de Tafel reliées aux pentes de Tafel b_a et b_c par les relations suivantes :

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

Au potentiel E_g , il correspondra un courant galvanique I_g donné par la relation suivante :

$$I_g = I_a^A(E_g) = |I_c^C(E_g)| \quad [\text{II.40}]$$

b. Cas d'une faible polarisation de l'anode (A)

On suppose, dans ce cas, que le couplage des deux métaux A et C (C est plus noble que A) provoque seulement un petit déplacement du potentiel de A, de manière qu'une réaction cathodique aura lieu simultanément avec une réaction anodique, avec une vitesse non négligeable sur le métal A. On dit que le comportement de Tafel n'est plus observé pour le courant anodique total (I_t^A) sur le métal A.

$$I_a^A(E_g) = I_{corr}^A \exp\left(-\frac{E_g - E_{corr}^A}{0.434b_a}\right) \quad [\text{II.41}]$$

Dans ce cas, le courant galvanique I_g n'est pas égal au courant de dissolution I_d du métal A :

$$I_d = I_a^A(E_g) = I_c^A(E_g) + I_c^C(E_g) \quad [\text{II.42}]$$

Qui est la somme des courants cathodiques sur le métal A et sur le métal C.

Le courant galvanique I_g , est donné par :

$$I_g = I_{corr}^A \left[\exp\left(\frac{E_g - E_{corr}^A}{\beta_a^A}\right) - \exp\left(-\frac{E_g - E_{corr}^A}{\beta_c^A}\right) \right] \quad [\text{II.43}]$$

Qui est la différence entre les courants anodique et cathodique partiels de l'anode au potentiel galvanique E_g ou bien au courant cathodique sur le métal C.

$$I_g = I_d - |I_c^A(E_g)| = |I_c^C(E_g)| \quad [\text{II.44}]$$

Le courant galvanique (équation II.92) peut s'écrire de la manière suivante :

$$I_g = I_a^A(E_g) - I_c^A(E_g) = I_d - I_{corr}^A \exp\left(-\frac{E_g - E_{corr}^A}{0.434b_c}\right) \quad [\text{II.45}]$$

Deux cas limites peuvent alors se présenter :

- Une faible polarisation ($E_g \approx E_{corr}^C$) conduit à la relation suivante :

$$I_g \cong I_d - I_{corr}^A \quad [\text{II.46}]$$

ce qui indique que le courant galvanique est égal à l'augmentation du courant de dissolution dû au couplage. C'est ce qu'on appelle l'effet galvanique.

- Une polarisation importante ($E_g \gg E_{corr}^A$) donne :

$$I_g = I_d$$

Là on rejoint le premier cas exposé précédemment. Le courant galvanique est effectivement égal au courant de dissolution de l'anode du couple galvanique.

c. Réactions cathodiques contrôlées par la diffusion

On suppose, dans ce cas, que l'intensité ou la vitesse de corrosion du métal A est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'oxydant à la surface du métal, c'est le cas notamment des solutions aqueuses aérées ($5 < \text{pH} < 9$). La loi exponentielle entre le courant et la tension n'est plus valable dans le domaine cathodique.

Le courant galvanique est donné par la relation suivante :

$$I_g = I_a^A(E_g) - I_c^A(E_g) = I_c^C \quad \text{[II.47]}$$

Les courants galvaniques sont égaux aux courants limites de diffusion de l'oxygène I_{O_2} :

$$I_c^A(E_g) = I_{O_2}^{l,A} \quad \text{[II.48]}$$

$$I_c^C(E_g) = I_{O_2}^{l,C}$$

Si S_A est la surface de l'anode, la densité de courant galvanique est donnée par l'expression suivante

$$i_g^A = \frac{I_g^A}{S_A} = i_a^A - i_{O_2}^{l,A} = i_a^A - i_{corr}^A \quad \text{[II.49]}$$

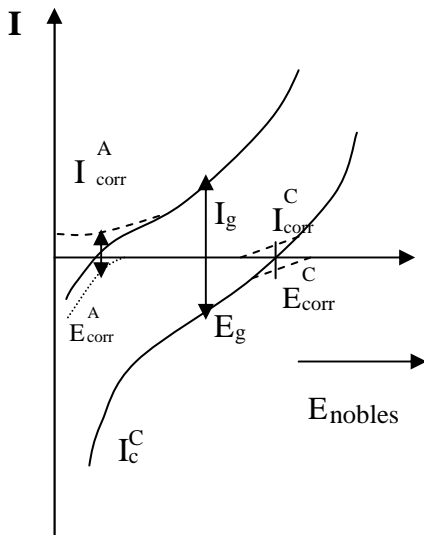


Figure II. 10 Courbes courant-tension se rapportant couplage galvanique cas 1

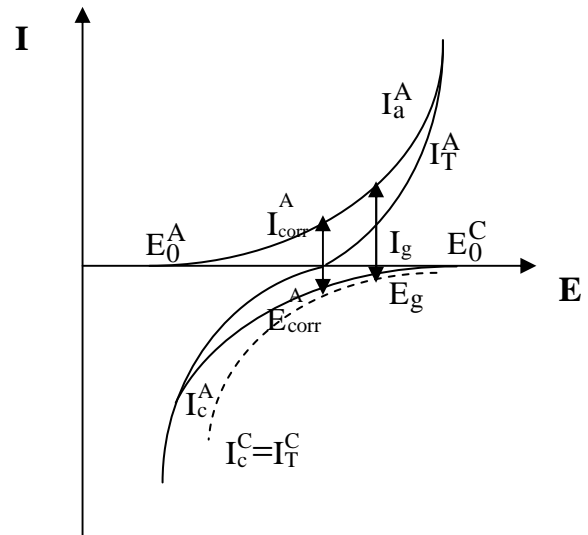


Figure II. 11 Courbes courant-tension se rapportant au comportement de Tafel au couplage galvanique cas 2

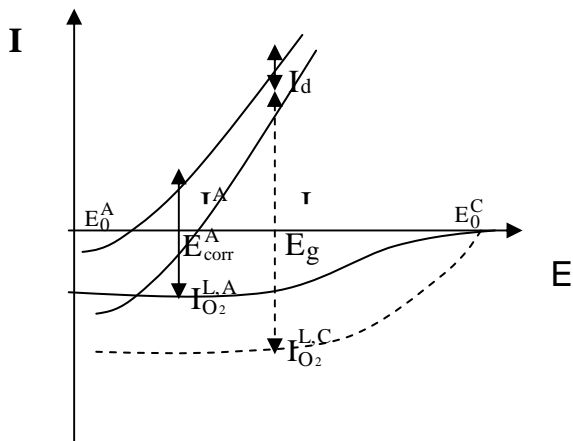


Figure II. 12 Schéma représentatif des relations courant-tension dans le cas 3.

CHAPITRE .III

III. 1. Élaboration des échantillons

L'étude expérimentale consiste en l'élaboration d'alliages d'aluminium AlZn et AlZnSn pour ensuite étudier l'influence des ajouts de zinc et de l'étain sur le comportement électrochimique de l'aluminium lorsqu'il est en contact d'une solution à 3% en poids de NaCl. L'intérêt de ces alliages est connu pour leur utilisation comme anodes sacrificielle dans la protection cathodique de l'acier immergé.

Nous avons étudié les caractéristiques métallurgiques (microstructure) et électrochimiques (potentiel de corrosion, potentiel de dissolution ainsi que le potentiel de couplage galvanique) des alliages dont la composition chimique calculée est reportée dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 Composition chimique en % massique des alliages élaborés.

<i>Echantillon</i> <i>éléments ajoutés</i>	E1	E2	E3	E4	E5
Zn	--	5%	5%	5%	5%
Sn	--	--	0.1%	0.2%	0.4%
Al	100%	95%	94.9%	94.8%	94.6%

III. 1. 1. Mode d'élaboration

Les éprouvettes utilisées dans le cadre de ce mémoire sont élaborées à partir de l'aluminium du Zinc et de l'étain d'une pureté de 99.99%. Les alliages sont préparés dans un four à moufle avec une température maximale de 1200°C. Le creuset en aluminium, est chauffé progressivement pour éviter des chocs thermiques. Le creuset n'étant pas fermé, ce qui permet d'effectuer les ajouts de Zn et Sn. La température de coulée est de l'ordre de 720°C, les éléments d'addition sont ajoutés après fusion de l'aluminium, à cause de leur faible température de fusion (418°C pour Zn et 232°C pour Sn). La coulée obtenue est ensuite transférée dans un moule en graphite de 5cm de longueur et 15 mm de diamètre pour un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Ce mode d'élaboration a été réalisé au niveau du centre de recherche nucléaire de Draria .

Les testes électrochimiques effectués sur les échantillons élaborés n'ont aboutie à aucun résultat satisfaisant. L'examen optique des échantillons révèle des imperfections structurales comme l'apparition de piqûres dans leur structure dues à l'adsorption des gaz et à l'oxydation de l'aluminium. Pour palier à cela, les échantillons sont soumis à une refusion et à une désoxydation effectuée à la fonderie d'aluminium de la SNVI de Rouiba.

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique dite « traitement du bain par un flux solide». Cela consiste en l'ajout d'un solide dit « COUVERAL 55 » qui fait remonter les oxydes se trouvant au

sein du métal liquide. Cette opération est normalement suivie par un traitement de dégazage par l'ajout d'un autre solide « DEGAZER 701 », cependant, cette seconde étape n'a pu être réalisée à cause du faible volume de métal fondu. La coulée est effectuée dans un moule en sable qui est soumis à l'action du gaz carbonique (CO_2), il durcit instantanément. Les échantillons sont ensuite usinés sous forme de barreau cylindrique de 30 mm de longueur et 0.8 mm de diamètre.

III. 1. 2. Microstructure

Les échantillons sont préalablement polis mécaniquement au papier abrasif de granulométrie décroissante suivi d'une finition à l'alumine. Les échantillons subissent ensuite une attaque au réactif de Killer (**HF**: 0.5 ml, **HCl**: 1.5ml, **HNO₃**:2.5ml, **H₂O** : 95,5ml).

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un microscope Philips de type ESEM XL30 (figure III. 1). L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Les micrographies des surfaces des alliages ont permis d'apporter des informations supplémentaires concernant sa microstructure, la localisation et la nature des attaques de corrosion.

Par ailleurs, l'ESEM XL30 utilisé est doté d'un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS). Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des différentes phases présentes dans les alliages étudiés.

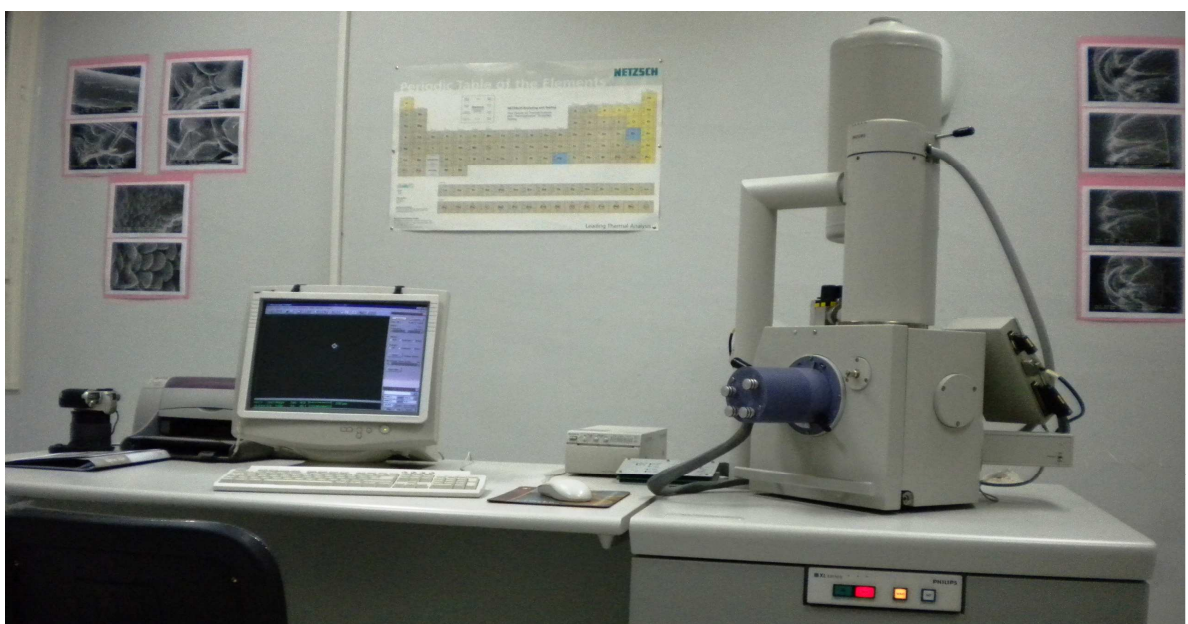


Figure III. 1 Photographie du microscope électronique à balayage Philips ESEM XL30.

III. 2. Techniques de mesures électrochimiques

III. 2. 1. Cellules électrochimiques

L'étude des processus de corrosion électrochimiques des alliages est effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes munie d'une double paroi permettant une régulation thermostatique au moyen d'un thermostat. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices facilitant l'introduction des trois électrodes ; les deux autres sont prévus pour l'entrée et la sortie de gaz.

III. 2. 2. Les électrodes

- **L'électrode de référence** : électrode au calomel saturé en KCl (ECS) ;
- **La contre-électrode** : plaque de platine de type XM 140 de RADIOMETER-TACUSSEL
- **L'électrode de travail**

Les échantillons ont été usinés sous forme d'un barreau cylindrique de 30 mm de longueur et de 0.8 mm de diamètre entouré d'une gaine thermo-rétractable de manière à obtenir une surface de contact avec la solution constante et égale à la section droite du cylindre (0.5 cm^2).

Pour obtenir le régime de diffusion convective stationnaire, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse angulaire constante Ω (tours/min). Le courant, I , circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire minimisant ainsi la chute de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par rapport à laquelle on mesure le potentiel E .

L'utilisation de l'électrode à disque tournant est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude des processus électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail car elle permet de maîtriser les phénomènes de diffusion convection dans l'électrolyte et ainsi de fixer les conditions hydrodynamiques pour chaque expérience de manière à assurer une reproductibilité satisfaisante.

La cellule étant en contact direct avec l'air ambiant, les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à température ambiante.

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons sont polis mécaniquement au papier SiC de granulométrie décroissante de 1000 jusqu'à 2400. Une finition sur un feutre imbibée d'une suspension d'alumine nous a permis d'obtenir une surface miroir. L'échantillon ainsi préparé est rincé à l'eau distillée puis nettoyé dans l'éthanol sous ultra sons.

III. 2. 3. Solution corrosive

Les essais de corrosion sont réalisés dans une solution de chlorure de sodium à 3% en poids. Cette concentration correspond à la teneur en ions Cl^- dans l'eau de mer. Le pH de la solution est de 5.5 à 6. Les cristaux de NaCl utilisés sont de qualité Prolabo.

III. 2. 4. Dispositif de mesure

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat/Galvanostat de type AUTOLAB 30 piloté par un micro ordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés grâce à deux logiciels de mesures, le premier est le GPES destiné aux mesures voltampérométriques, le second est le FRA utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique. Les électrodes de la cellule électrochimique sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre, figure III.2.

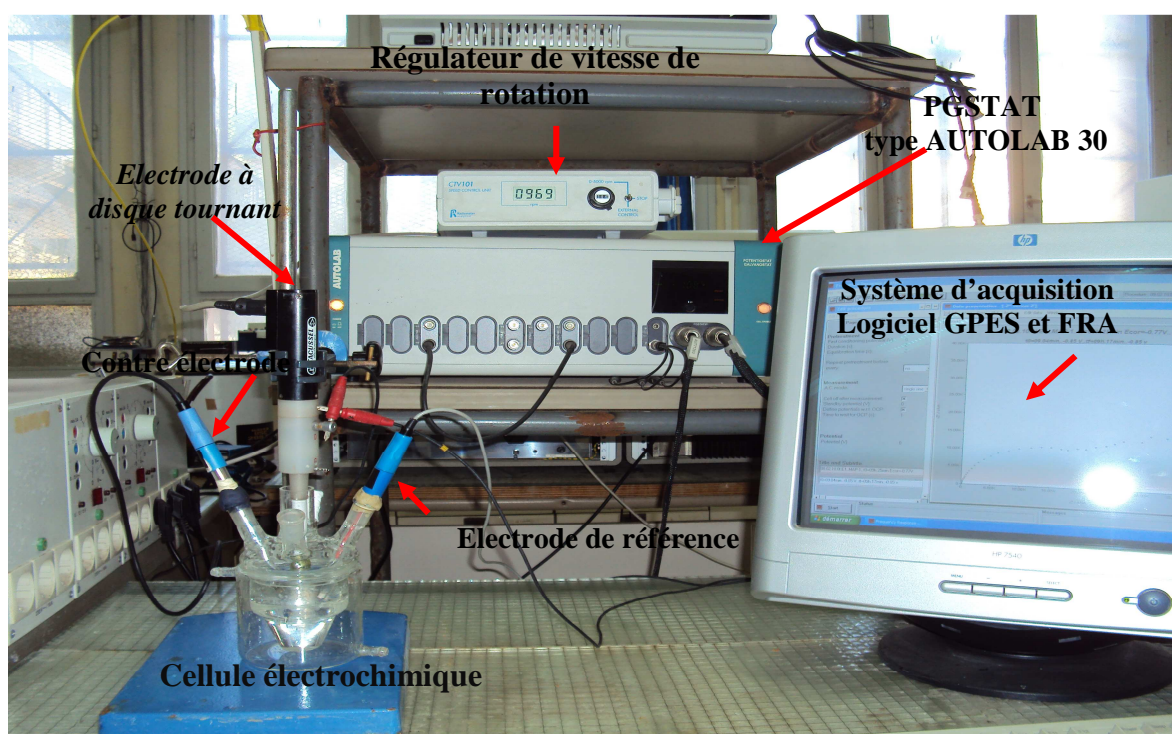


Figure III. 2 Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

III. 2. 5. Méthodes d'études

Le comportement électrochimique des électrodes élaborées lorsqu'elles sont en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids a été observé par différentes techniques électrochimiques. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant.

III. 2. 5. 1. Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte donné et de suivre l'évolution de son potentiel libre en fonction du temps, en imposant ou non le passage d'un courant. Dans les travaux présentés ici, aucun courant n'a été imposé de manière à observer l'évolution naturelle du potentiel, en circuit ouvert, de l'électrode de travail vers son état stationnaire représenté par le potentiel de corrosion E_{corr} .

III. 2. 5. 2. Courbe de polarisation potentiodynamique

L'enregistrement de la caractéristique courant-tension potentiodynamique est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . La courbe de polarisation $I = f(E)$ ainsi obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels explorée. L'utilisation de la densité de courant i permet le tracé des courbes $i = f(E)$ comparables entre elles. La vitesse de balayage doit être faible pour que la réponse du système soit stationnaire. Ainsi pour l'ensemble de l'étude on a opté pour la vitesse de $0.5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

III. 2. 5. 3. Couplage galvanique

Des essais de couplage galvanique ont aussi été réalisés dans des conditions expérimentales analogues aux autres essais électrochimiques. Dans ce cas là, on utilise un « pseudo » montage à deux électrodes constituées par le matériau élaboré d'une part et une électrode de fer d'autre part.

- **Mesure de potentiel galvanique (E_g):**

Cette mesure est effectuée en reliant électriquement les deux électrodes de travail. En utilisant un millivoltmètre, on lit la valeur du potentiel entre le point de couplage (de court circuit) et l'électrode de référence (figure. III. 3).

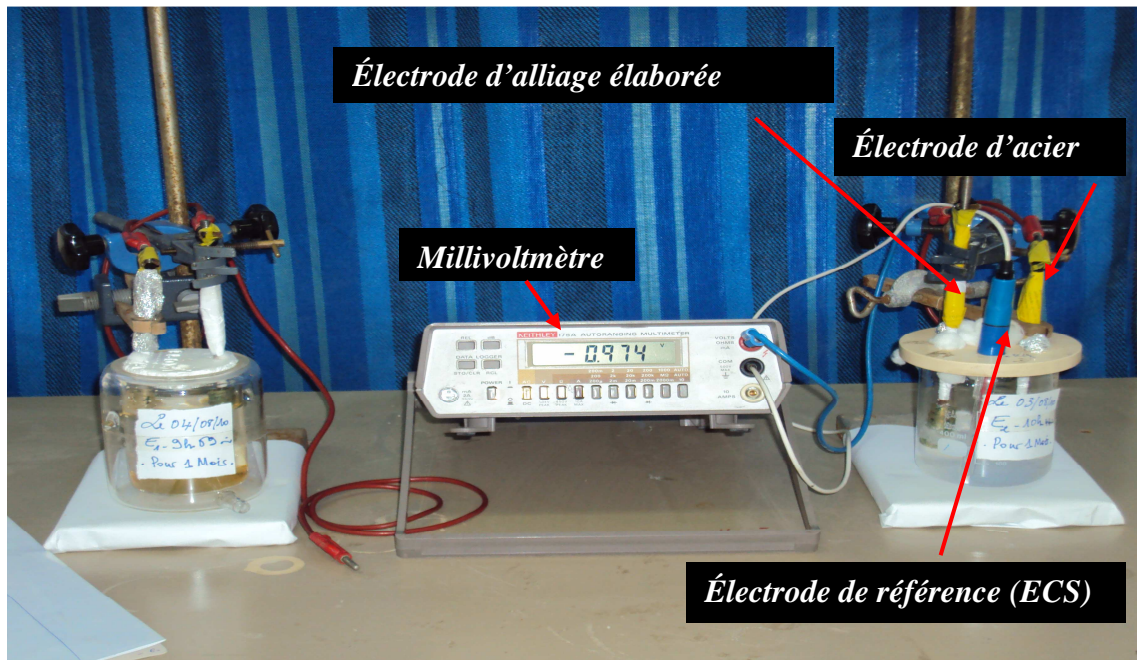


Figure III. 3 Photographie du montage de mesure des potentiels galvaniques.

- **Mesure du courant de couplage (I_g)**

Le potentiostat est probablement l'instrument le plus communément utilisé pour l'étude électrochimique. Dans le cas de l'utilisation du potentiostat pour la mesure d'un courant galvanique, un des éléments du couple joue à la fois le rôle d'électrode auxiliaire et d'électrode de référence, l'autre élément 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 égal à zéro. Le potentiostat commande automatiquement cette différence de tension en fixant V_{imp} (tension imposée) égale à zéro et le courant débité peut être mesuré en continu.

Le schéma du montage utilisé pour la mesure du courant galvanique est présenté sur la figure III. 4. Une des électrodes est reliée à la sortie électrode de travail du potentiostat. L'autre électrode est reliée à la sortie électrode de référence. La sortie électrode de référence est reliée à la sortie électrode auxiliaire par l'intermédiaire d'une résistance extérieure variable, R_{ext} , de valeur maximale $10K\Omega$. Le courant de court circuit (I_g) est obtenu en divisant la tension mesurée, entre les bornes contre électrode et électrode de travail (au moyen d'un millivoltmètre) par la valeur de la résistance R_{ext} :

$$I_g = \frac{\text{tension (contre électrode)} - \text{tension(électrode de travail)}}{R_{ext}}$$

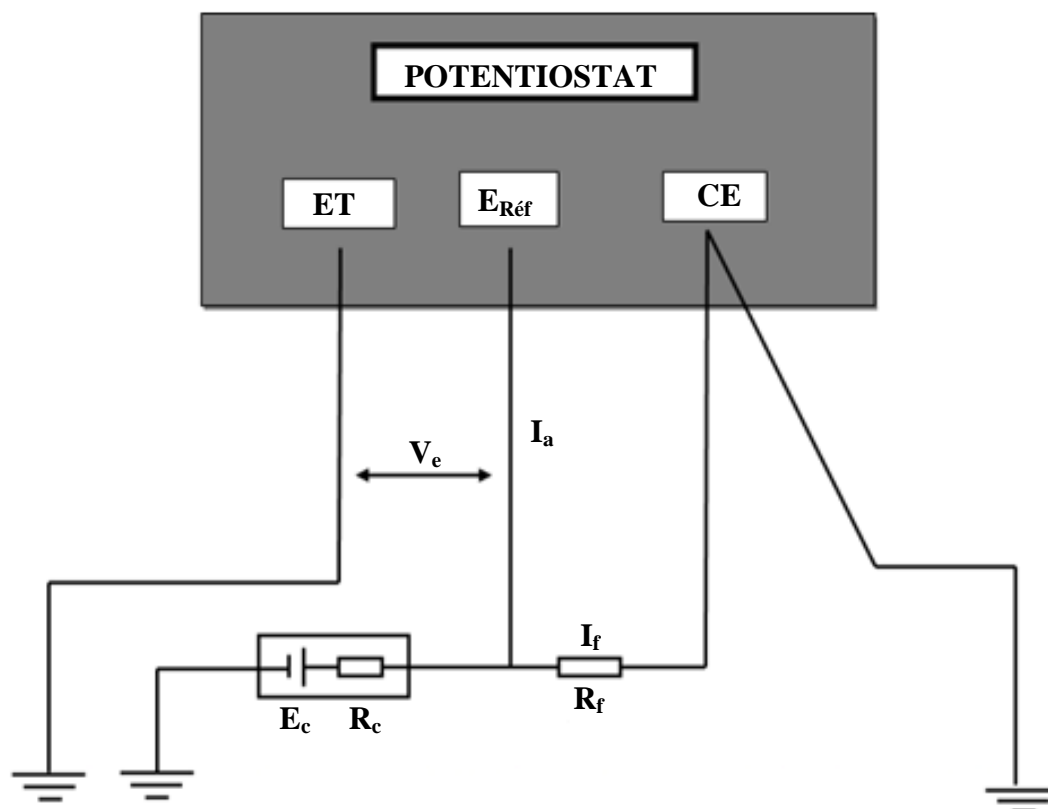


Figure III 4 Schéma du principe d'utilisation d'un potentiostat en ampèremètre à résistance nulle.

III. 2. 5. 4. Mesures d'impédance électrochimique

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

III. 2. 5. 4. 1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimiques global. La mesure d'impédance ou de l'admittance d'un système électrochimique s'effectue en appliquant au système une contrainte sous la forme d'une variation sinusoïdale de différence de potentiel électrique, de fréquence : $f = \frac{\omega}{2\pi}$

La contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale $\Delta E(t)$ du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe E_0 (généralement E_0 est choisi de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique : le potentiel d'abandon) ; soit la loi de contrainte :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = \Delta E_0 \sin(\omega t) \quad [\text{III. 1}]$$

La réponse du système est un courant d'intensité $I(t)$, avec une composante continue I_0 (le courant correspondant au potentiel E_0 est évidemment nul dans le cas où E_0 est le potentiel d'abandon) et une composante alternative $\Delta I(t)$. Si I_0 n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ($I_0 = \text{constante}$).

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) = \Delta I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad [\text{III. 2}]$$

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

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad [\text{III.3}]$$

qui, après réarrangement mathématique devient :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad [\text{III.4}]$$

En mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Figure III. 5). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

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

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad [\text{III.5}]$$

Ou bien

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad [\text{III.6}]$$

avec

$$j = \sqrt{-1}$$

$|Z(\omega)|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad [\text{III. 7}]$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad [\text{III. 8}]$$

Où

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \varphi$$

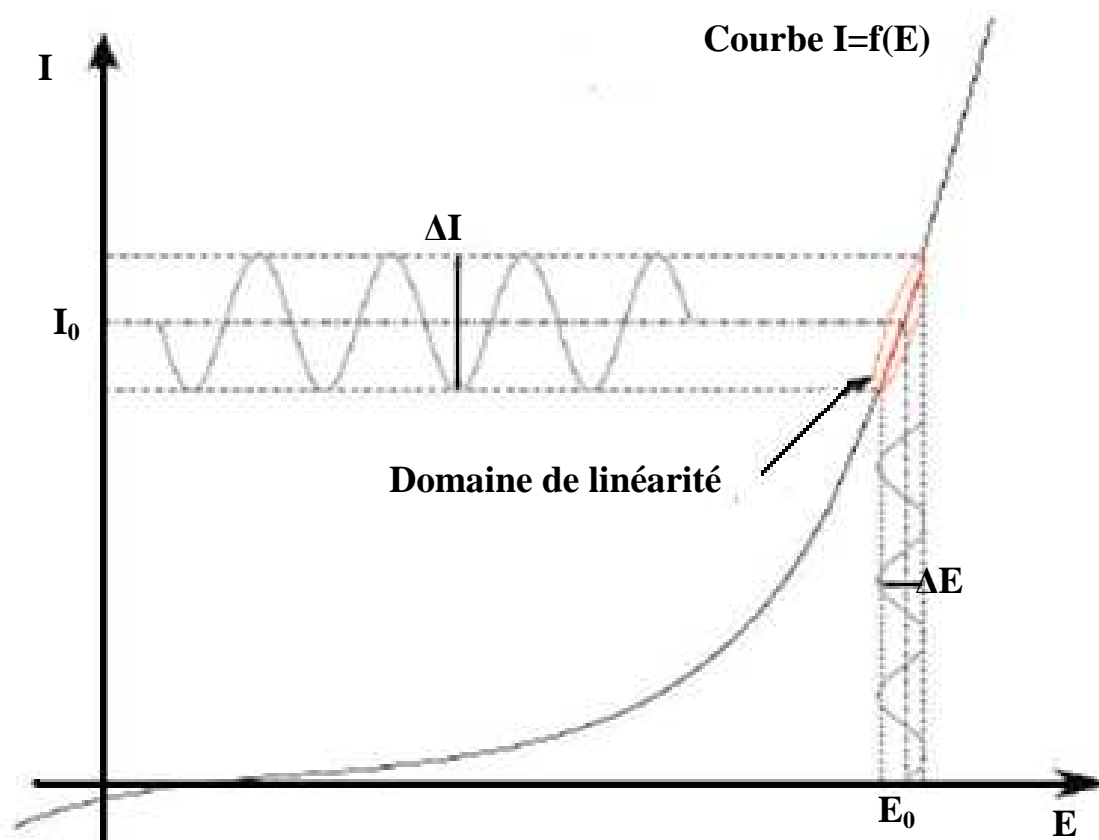


Figure III. 5 Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude.

Dans les travaux présentés ici, tous les diagrammes sont enregistrés en mode potentiostatique avec une amplitude de 10mV dans la gamme de fréquences de 10KHz à 10mHz. Pour peu que le domaine de fréquence exploré soit suffisamment large, l'analyse de l'impédance complexe en fonction de la fréquence peut permettre de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les processus électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les processus lents (diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences. L'analyse quantitative et qualitative des diagrammes d'impédance complexe conduit à la recherche de modèle pouvant traduire le comportement de l'interface et d'assurer en particulier la cohérence avec les courbes

courant-tension stationnaires. Autrement dit, il s'agit de décrire alors ce comportement à l'aide de schéma électrique équivalent.

III. 2. 5. 4. 2. Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{re} + j Z_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

➤ Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle selon la relation :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad [\text{III. 9}]$$

où f_{max} représente la fréquence correspondant au point où la partie imaginaire est maximale.

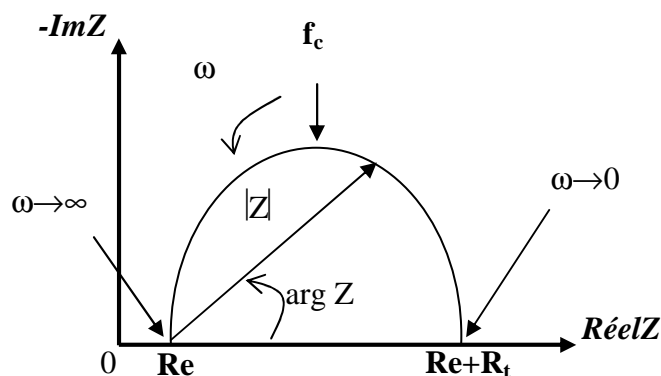


Figure III. 6 Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec vecteur d'impédance.

➤ *Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Bode*

La représentation du diagramme d'impédance 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. Ainsi, pour un système simple, une interface métal/solution avec formation d'une double couche, la représentation du diagramme dans le plan de Nyquist possède une imperfection principale. En effet, lorsqu'on considère un point quelconque du diagramme, on ne peut pas dire quelle fréquence a été employée pour enregistrer ce point contrairement au diagramme de Bode qui donne des informations sur la fréquence.

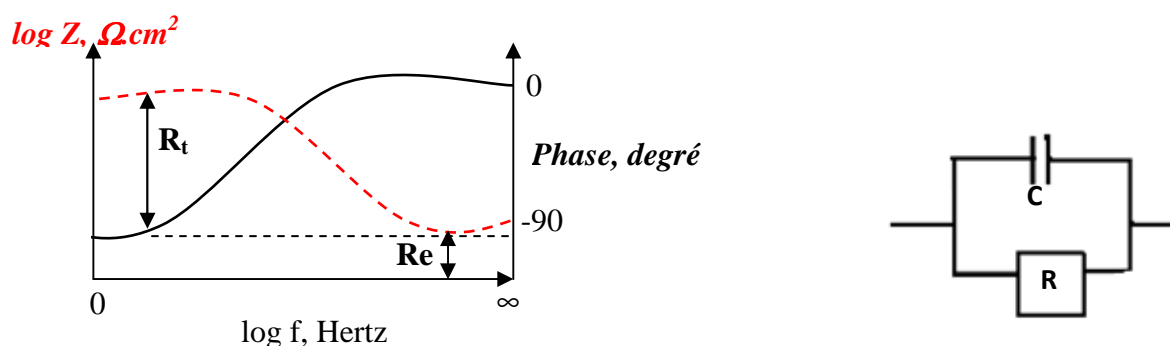


Figure III. 7 *Diagramme d'impédance dans le plan de Bode avec une seule constante de temps et son circuit équivalent*

III. 2. 5. 4. 3. Schéma électrique équivalent

1. Éléments de circuit électrique

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs.

Les données des mesures d'impédance électrochimique sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. La plupart des éléments de circuit électriques utilisés dans de tels schémas sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances.

- *Résistance de l'électrolyte R_e*

Cette résistance, modélise le phénomène de passage du courant entre l'électrode indicatrice (l'électrode de travail) et la contre électrode. Cette résistance dépend, principalement, de la résistivité de la solution, de l'aire et de la géométrie de l'électrode de travail.

$$R_S(\Omega) = \frac{\rho\sqrt{\pi}}{4\sqrt{A}} \quad [\text{III.10}]$$

Où A représente l'aire de la surface en cm^2 et ρ la résistivité de la solution.

- **Résistance de transfert de charge R_{tc}**

La résistance de transfert de charge est définie par :

$$\frac{1}{R_{tc}} = \left(\frac{\delta I_F}{\delta E} \right) \quad [\text{III.11}]$$

au potentiel d'équilibre, la résistance de transfert de charge s'écrit

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF I_0} \quad [\text{III.12}]$$

2. Phénomène de diffusion et impédance de Warburg W

En 1899, Warburg [10] propose un modèle qui décrit la dépendance en fréquence de l'impédance de diffusion :

$$|Z_w| = \frac{k}{\sqrt{f}} \quad [\text{III.13}]$$

où k représente une constante déterminée par l'électrochimie et par la mobilité des ions impliqués dans la réaction de transfert de charge. L'impédance de Warburg est placée en série avec la résistance de transfert de charge puisque la diffusion et le transfert de charge sont deux phénomènes qui se produisent successivement. En effet, les charges doivent diffuser du volume de la solution vers l'interface pour contribuer aux réactions d'oxydoréduction. Cette impédance de Warburg a pour expression :

$$Z_\omega = (1 - j) \frac{\sigma}{(\omega)^{1/2}} \quad [\text{III.14}]$$

avec

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_0^{1/2} C_0^*} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^*} \right) \quad [\text{III.15}]$$

Où A est l'aire de la surface de l'électrode, D_O et D_R représentent respectivement le coefficient de diffusion de l'oxydant et du réducteur, C_O^* et C_R^* sont les concentrations en oxydant et en réducteur dans la solution, T la température absolue, F est la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés.

Si les réactions électrochimiques sont lentes, la résistance de transfert de charge est donc élevée et domine la partie résistive. Par contre, si la cinétique de transfert de charge est rapide, l'impédance de diffusion l'emporte par rapport à la résistance de transfert de charge, et l'impédance varie en $\omega^{-1/2}$.

3. Résistance - condensateur en série

L'impédance de deux circuits en série est égale à la somme des impédances des éléments du circuit. En effet, la tension aux bornes du circuit est égale à la somme des tensions aux bornes de chaque élément, et le courant est identique à travers les éléments d'un circuit en série.

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad \text{[III.16]}$$



Figure III. 8 Circuit résistance-condensateur en série.

Dans le cas présent d'une résistance et d'un condensateur en série, on a ainsi

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R + \frac{j}{C\omega} \quad \text{[III. 17]}$$

La représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui à haute fréquences tend vers le point $Z_r = R$ (figure III. 9 a). Dans le plan de Bode, le diagramme peut être schématisé par deux droites qui se coupent à la vitesse angulaire $1/RC$. A haute fréquence, l'impédance du circuit tend vers celle d'une résistance pure comme l'illustre la figure III.9 b.

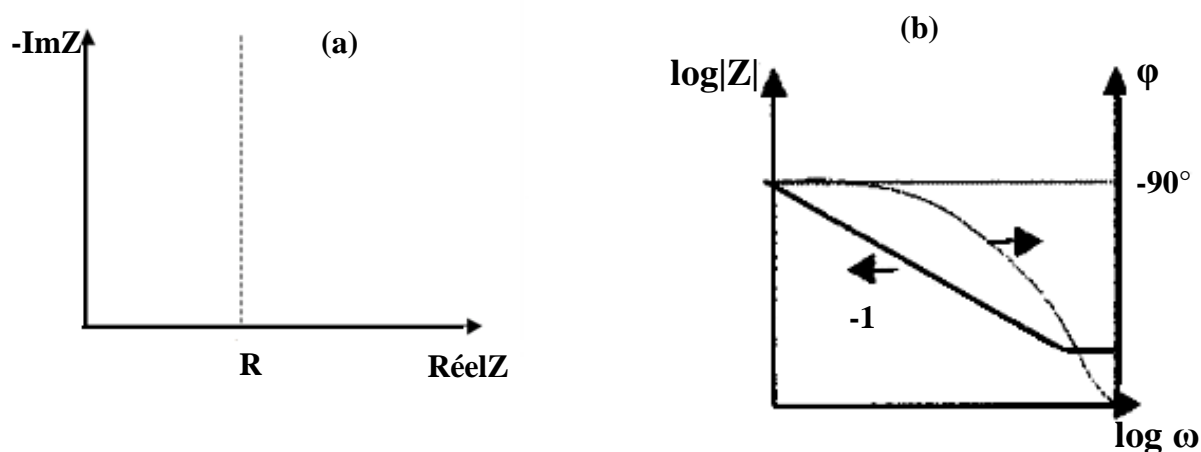


Figure III. 9 Diagramme d'impédance correspondant au circuit RC série ; (a) dans le plan de Nyquist, (b) dans le plan de Bode.

4. Résistance - condensateur en parallèle (RC//)

L'admittance d'un circuit d'éléments en parallèle est égale à la somme des admittances des éléments respectifs. En effet, le courant à travers le circuit est égal à la somme des courants à travers chaque élément, et la tension est la même aux bornes de tous les éléments. On observe ce type de circuit pour des systèmes qui ne sont pas sous l'influence de la diffusion ($\Delta C_j = 0$) ni d'adsorbats ($\theta_i = 0$). Autrement dit, la réaction est sous contrôle du transfert de charge pur.

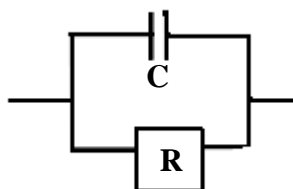


Figure III. 10 Circuit RC//

Dans le cas présent d'une résistance et d'un condensateur en parallèle, on a ainsi :

$$Y(\omega) = Y_R(\omega) + Y_C(\omega) = \frac{1}{R} + jC\omega \quad [\text{III. 18}]$$

Dans ce cas, R_{tc} , qui est la résistance de transfert de charge, sera identique à la résistance de polarisation, R_p . L'impédance est l'inverse de cette expression :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+jRC\omega} \quad [\text{III. 19}]$$

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle dont la vitesse angulaire au sommet correspond à l'inverse de RC. Aux basses fréquences, l'impédance tend vers le point $Z_R = R_{tc}$ et aux hautes fréquences l'impédance tend vers $Z_R = R_s$ (figure III. 11a).

Dans le plan de Bode, le diagramme d'impédance peut être schématisé par deux droites qui se coupent à la valeur angulaire $1/RC$ comme illustre la figure III. 11b.

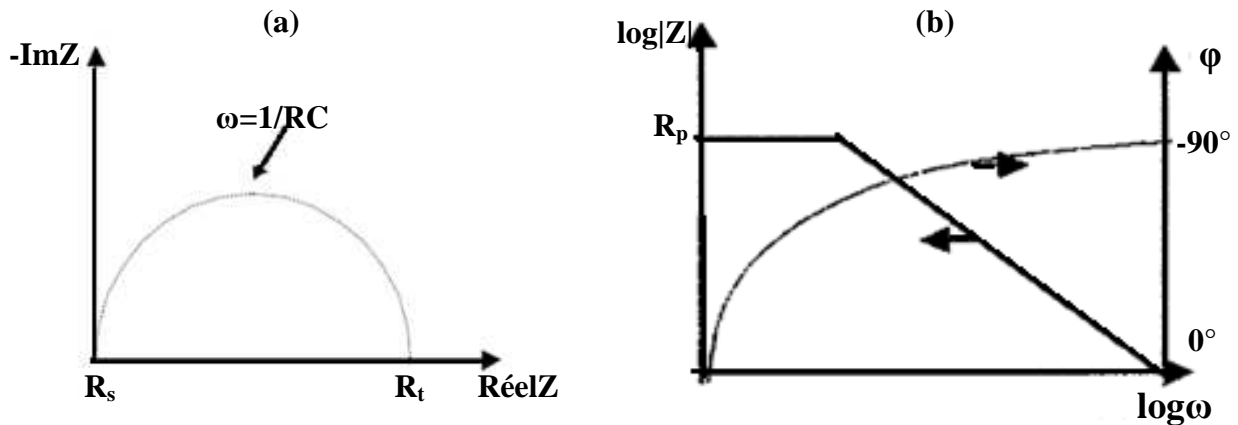


Figure III. 11 Diagramme d'impédance d'un circuit RC//. (a) représentation dans le plan de Nyquist ; (b) représentation dans le plan de Bode.

5. Circuit de Randles

A l'interface électrode/électrolyte, les réactions électrochimiques donnent naissance au courant faradique (I_F), la variation de charge interfaciale donne naissance au courant capacitif (I_C). Dans une cellule électrochimique, le courant total passe par deux circuits parallèles, l'un résistif, l'autre capacitif. Il est donc la somme d'un courant faradique I_F et d'un courant capacitif I_C .

$$I_{total} = I_F + I_C = I_F + C_d \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad [\text{III. 20}]$$

L'impédance correspondant au courant capacitif est donnée par la relation :

$$Z_C = - \frac{I_C}{\omega C_d} \quad [\text{III. 21}]$$

Le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est celui de Randles [19]. Il comporte la résistance R_s de l'électrolyte, une impédance de Warburg, Z_W , résultant de la diffusion des ions du volume de la solution vers l'interface, la capacité de la double couche C_{dl} qui traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique de part et d'autre de l'interface et la résistance de transfert de charge R_{tc} qui existe s'il y a un couple redox dans la solution.

Les éléments agissant en parallèle (C_{dl} et R_{tc} , Z_W) du circuit équivalent sont introduits car le courant total qui traverse l'électrode est la somme du courant faradique, I_F , et du courant capacitif, I_C .

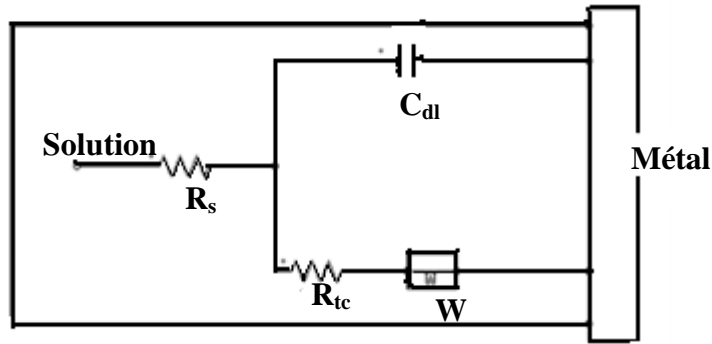


Figure III. 12 *Modèle électrique de l'interface métal/solution.*

Ce circuit équivalent formé d'éléments idéaux, capacités et résistances, ne peut pas tenir compte des imperfections de l'interface notamment de la rugosité et de l'inhomogénéité de la couche organique. Pour y remédier, une alternative intéressante consiste à substituer ces éléments idéaux par des impédances généralisées dites aussi des *CPEs* (constant phase éléments) qui traduisent la non-linéarité et la dépendance en fréquences des impédances. En effet, il est établi [10] que la rugosité et la porosité des électrodes peuvent être à l'origine d'une dispersion en fréquence des spectres d'impédance. Plus tard, il a été démontré [10] que les électrodes qui sont le siège ou non d'un transfert de charge à l'interface, possèdent des impédances qui s'expriment sous la forme;

$$Z = K(\omega)^{-n} ; \quad -1 \leq n \leq 1 \quad \text{[III. 22]}$$

Z représente une résistance si $n = 0$, une capacité si $n = 1$, une impédance de Warburg si $n = 0.5$ et une inductance si $n = -1$.

6. Diagramme d'impédance totale

Compte tenu de l'intervention, à l'interface électrode/électrolyte, d'un courant capacitif et d'une résistance R_s , la grandeur mesurable est l'impédance totale exprimée par la relation :

$$Z = R_s + \frac{Z_F}{1+j\omega C_{dl}Z_F} = R_s + Z_F \frac{1-j\omega C_{dl}Z_F}{1+(\omega C_{dl}Z_F)^2} \quad \text{[III.23]}$$

or Z_F tend vers R_{tc} lorsque la fréquence est élevée ; alors l'équation [III. 23] devient :

$$Z = R_s + R_{tc} \frac{1-j\omega C_{dl}R_{tc}}{1+(\omega C_{dl}R_{tc})^2} \quad \text{[III.24]}$$

Où les composantes réelle, Z_{re} , et imaginaire, Z_{Im} , de l'impédance peuvent s'exprimer selon:

$$Z_{Im} = \frac{j\omega C_{dl} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dl} R_{tc})^2} \quad [III.25]$$

L'équation de l'impédance, [III.24], est l'équation d'un demi-cercle de diamètre R_{tc} dont les extrémités, sur l'axe des réels, sont les points d'abscisse R_s et $R_s + R_{tc}$. La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle a pour valeur

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_{tc} C_{dl}} \quad [III. 26]$$

Comme l'illustre la figure III.13, le diagramme de Nyquist du circuit de Randles comprend un demi-cercle, hautes fréquences (HF), dû à la résistance de transfert de charge R_{tc} et à la capacité de double couche C_{dl} . Aux basses fréquences (BF), l'impédance de Warburg est prédominante et le diagramme devient linéaire avec une pente égale à l'unité.

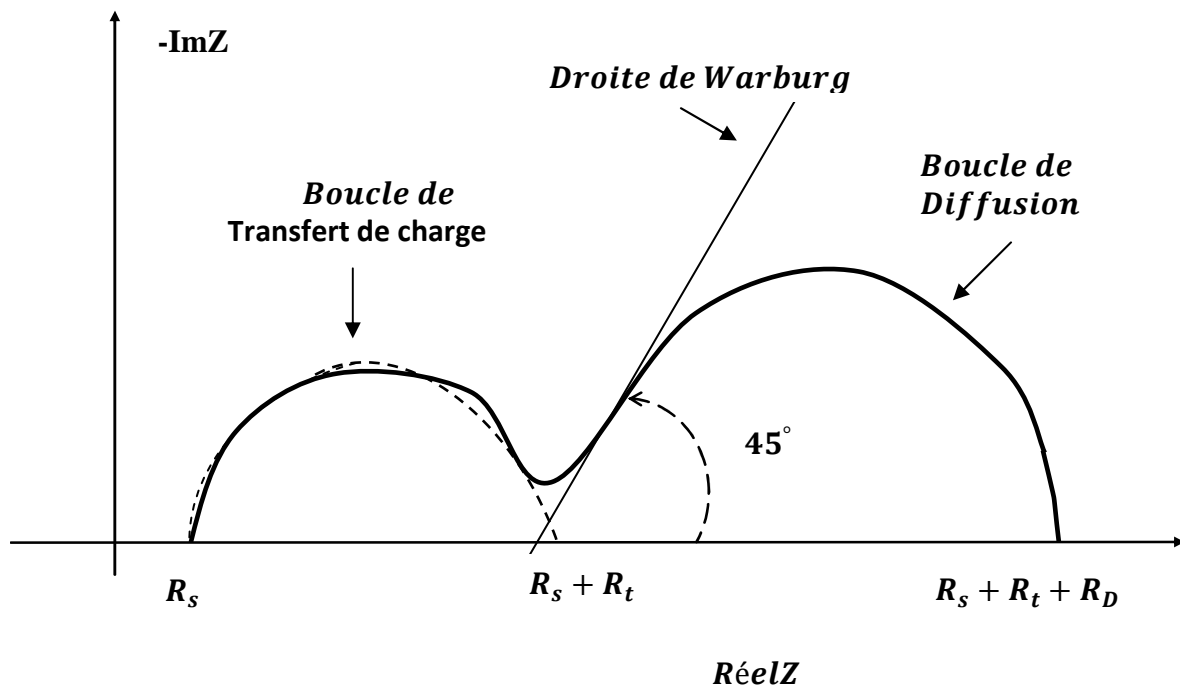
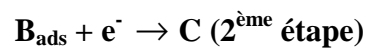


Figure III. 13 Diagramme d'impédance (pour un circuit de Randles) d'un système sous contrôle mixte : diffusion + transfert de charge (sans adsorption).

R_e : la résistance de la solution

R_t : résistance de transfert de charge ; R_D : résistance de diffusion ; 45° : la droite de Warburg fait un angle de 45° avec *Réel Z*.

Dans le cas où le système est sous contrôle de transfert de charge associé à un processus d'adsorption (pas d'influence de la diffusion) ; la réaction globale se déroule en deux étapes et s'écrit :



La réponse électrochimique, traduite en diagramme d'impédance, pour ce type de système, peut prendre l'une de deux formes suivantes :

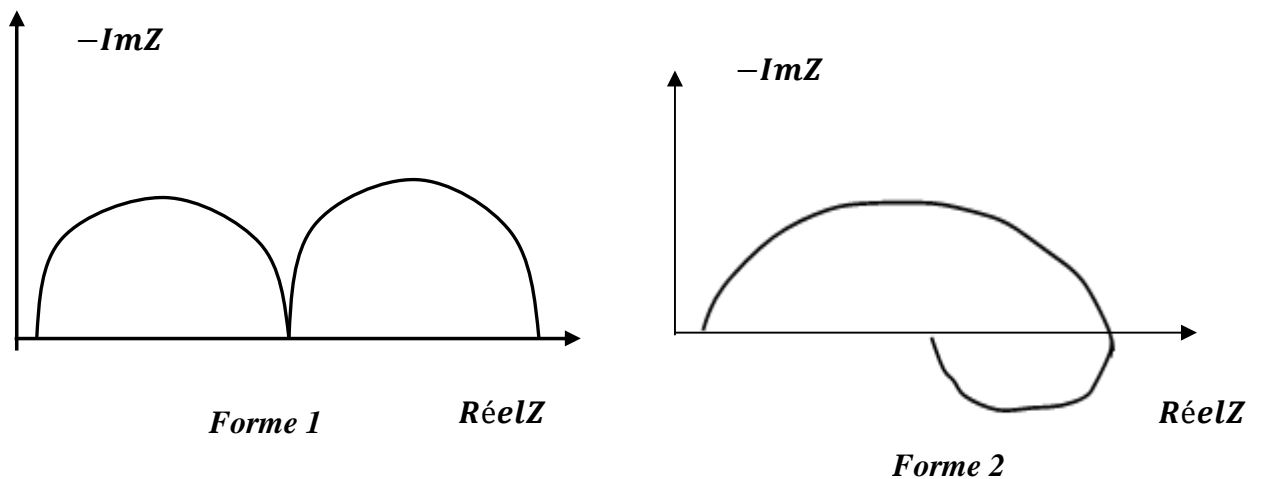
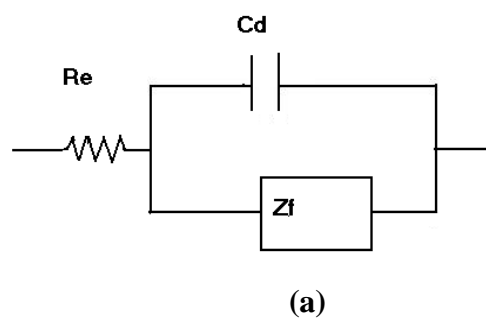


Figure III. 14 Diagrammes d'impédance pour un système sous contrôle de transfert de charge, associé à une adsorption.

Les circuits électriques équivalents pour ce cas, sont donnés par les schémas suivants :



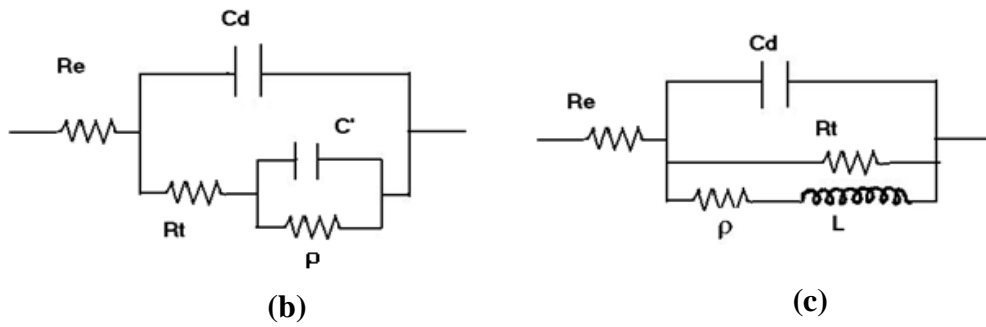


Figure III. 15 Circuit électrique pour la forme générale (a) ; (b) Forme 1 ; (c) Forme 2

Il faut noter que l'impédance faradique Z_f est fonction du nombre d'étapes électrochimiques. Elle est représentée dans les schémas des circuits électriques par une résistance (R_t), reliée en série avec un pseudo-circuit électrique. Le pseudo circuit correspond au phénomène d'adsorption, et est formé soit d'une résistance (ρ) et d'une capacité (C') soit d'une résistance (ρ) et d'une conductance (L).

L'impédance faradique se calcule de la manière suivante :

$$Z_f = R_t + \left(\frac{1}{\rho} + jC'\omega \right) \quad [\text{III.27}]$$

qui correspond à la première forme

$$Z_f^{-1} = R_t^{-1} + (\rho + jL\omega)^{-1} \quad [\text{III.28}]$$

qui correspond à la deuxième forme

L'impédance totale du circuit est donnée par la relation:

$$Z^{-1} = Z_f^{-1} + j\omega C_d \quad [\text{III.29}]$$

CHAPITRE .IV

IV. 1. Microstructure

IV. 1. 1. Microstructure des surfaces d'aluminium et ses alliages

La composition chimique de l'alliage constituant le matériau d'anode sacrificielle à base d'aluminium, joue un rôle, prépondérant dans la qualité du matériau d'anode. En effet, le potentiel de fonctionnement et l'efficacité en courant sont liés aux facteurs métallurgiques tels que la quantité d'élément d'addition et leur distribution. Autrement dit, les ajouts peuvent être dans la solution solide comme ils peuvent se retrouver isolés en particules de seconde-phase, de composés intermétalliques ou d'inclusions.

La figure IV.1, présente les images MEB de l'aluminium (a) et ses alliages (b, c, d et e). L'image (a) donne l'aspect de la matrice d'aluminium. En revanche, pour l'alliage Al5%Zn, l'image (b) met en évidence la présence d'une phase à la surface du matériau. L'analyse EDS de différentes régions de la surface révèle une prépondérance de l'élément Zn dans les zones claires. L'addition de 5% en poids de Zn mène en effet à la formation d'une phase, α (phase AlZn) et, un début de formation, de la phase β (phase AlZn riche en Zn) [11,22]. Une telle composition abaisse la taille de grain, et donne une bonne distribution de la phase α (image b).

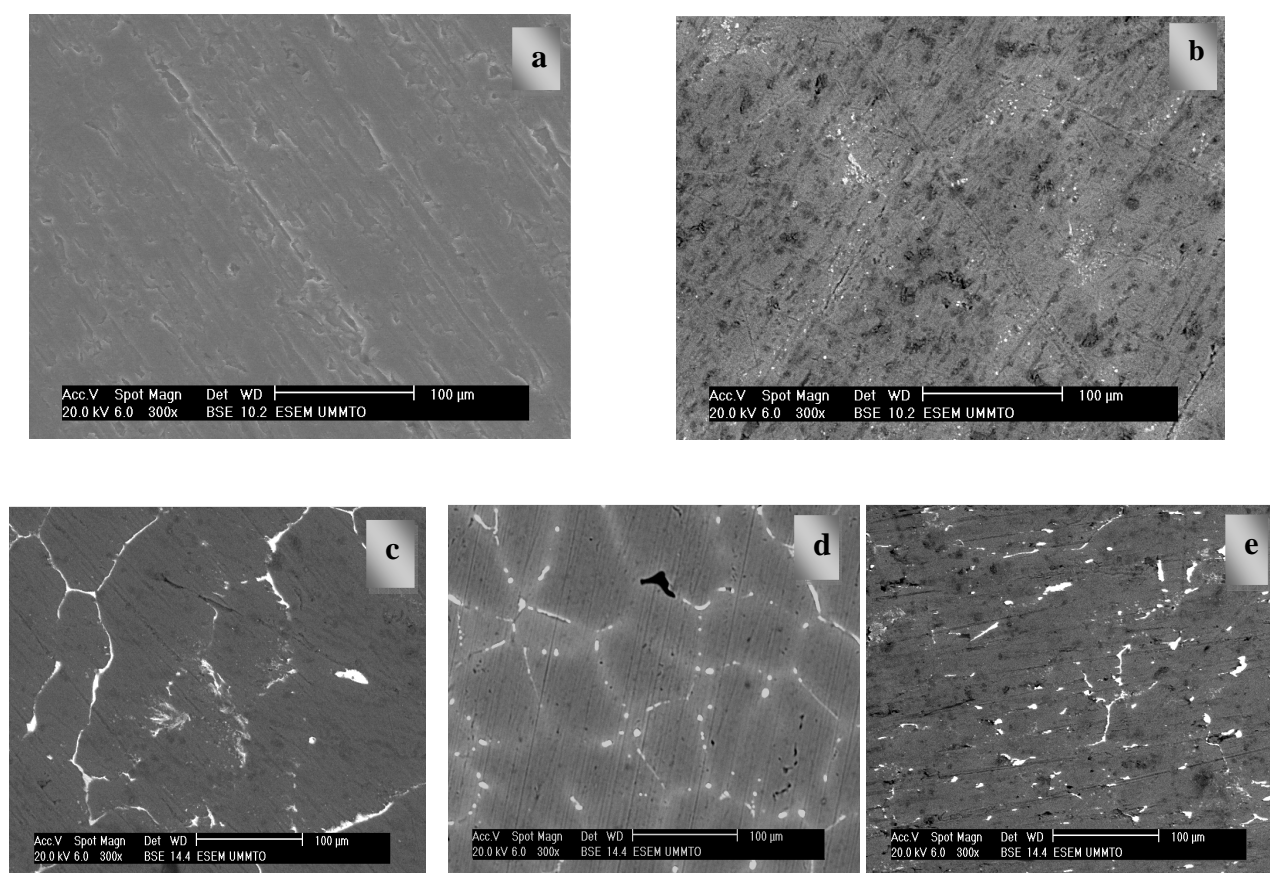


Figure IV. 1 Microstructure de l'aluminium et ses alliages : (a) Al ; (b) Al 5%Zn ; (c) Al5%Zn0.1%Sn ; (d) Al 5%Zn0.2%Sn; (e) Al5%Zn 0.4%Sn.

Les alliages AlZnSn (images c, d et e) présentent une structure dendritique avec de petits précipités dans la matrice α -Al [13]. L'analyse EDS révèle que la partie grise correspond à la phase α ; il s'agit de la première phase formée pendant la solidification [13,14].

Les bandes et les zones blanches correspondent à des particules d'une seconde phase s'étalant le long des joints de grains. Les zones sombres correspondent à des soufflures (ou porosité) résultants de la solidification de l'alliage, leur apparition est inévitable particulièrement lorsque de faibles proportions d'éléments d'alliage à bas point de fusion sont ajoutés. La présence de porosité à la surface du matériau peut être le siège d'une attaque localisée réduisant ainsi la résistance à la corrosion de ce matériau.

La ségrégation observée sur les images c,d et e de la figure IV.1 est enrichie d'éléments Zn et Sn, c'est ce qu'on appelle les phases Sn [13]. L'analyse EDS (figure IV. 2) révèle la composition chimique de la phase Sn suivante: Al8.71%Zn32.74%Sn. Le zinc est principalement dissous dans la solution solide α et quelques particules sont distribuées sous forme de ségrégation ou inclusion. En revanche, la majorité de l'étain est concentrée dans la ségrégation le long des frontières de grains, et seule une quantité infime peut être détectée dans la phase α . Par ailleurs, des éléments de point de fusion élevé tels que Fe et Si sont présents dans les alliages comme impuretés. Les phases riches en fer ne favorisent pas l'activation des alliages d'aluminium [15,11].

Par ailleurs, on peut remarquer sur les images c, d et e l'effet du % de Sn sur les microstructures des alliages élaborés. Ainsi, la taille de grain dans l'alliage Al5%Zn0.4%Sn (image e) est inférieure à celle des alliages contenant 0.1 et 0.2% de Sn respectivement présenté sur les images c et d. Lorsqu'on ajoute 0.4% de Sn à l'alliage Al5%Zn des atomes d'étain (Sn) sont plus ou moins répartis dans la solution solide α -Al, ce qui peut engendrer un phénomène de corrosion uniforme de la surface [14].

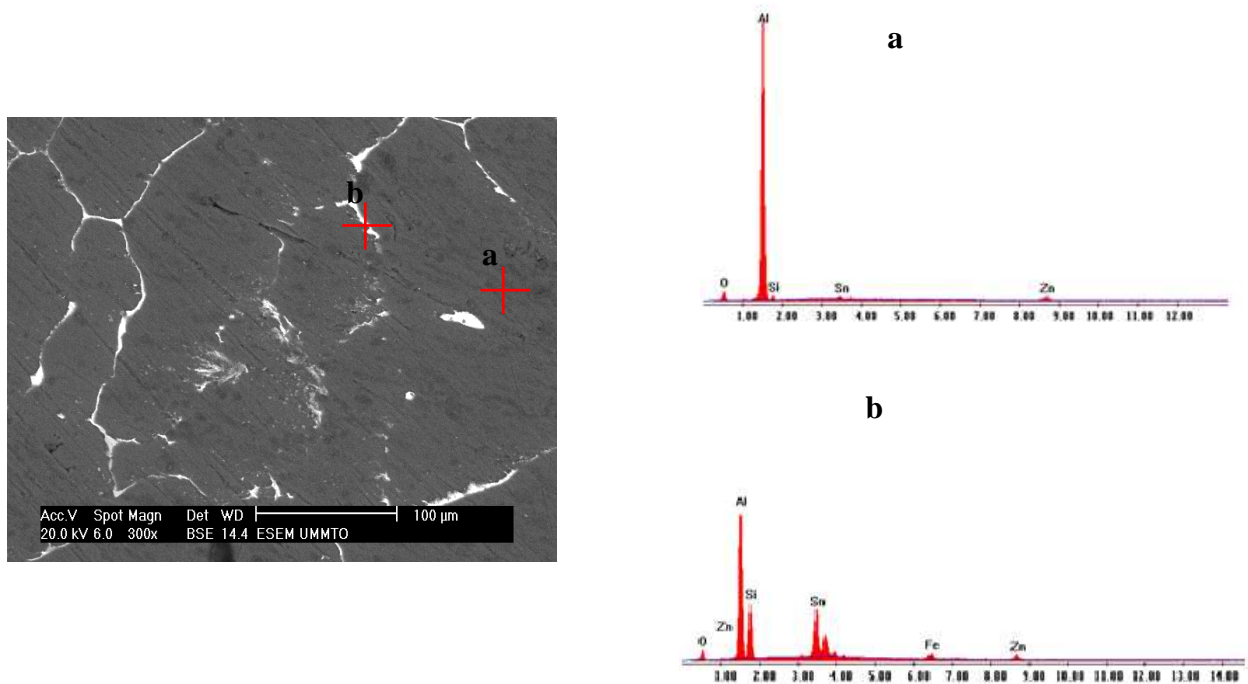
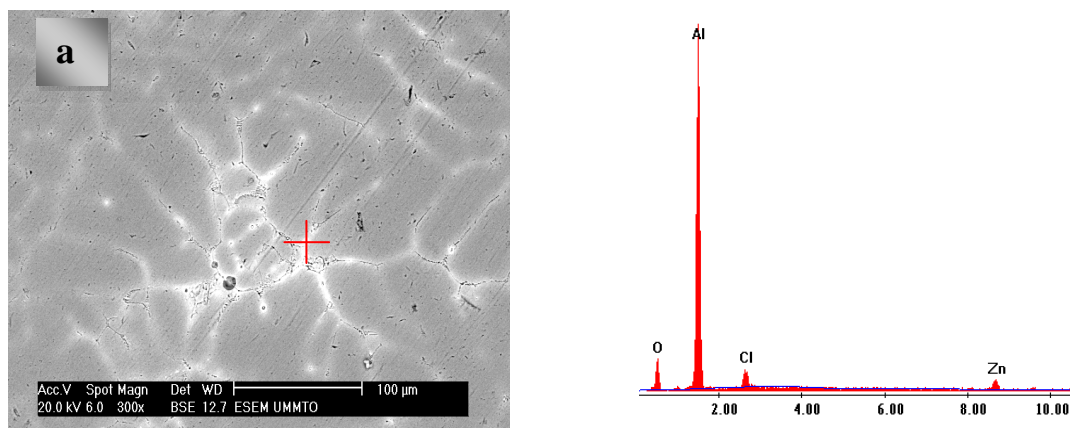


Figure IV .2 Image MEB et analyse EDS de l'alliage Al5%Zn0.1%Sn : (a) région foncée, (b) précipité blanc.

IV. 1. 2. Microstructure des surfaces après attaque chimique

La figure IV.3 présente les images MEB et les spectres EDS obtenus sur les alliages AlZn et AlZnSn après une attaque chimique de la surface par le réactif de Keller. L'alliage AlZn (image a) présente des joints de grains où la phase α riche en Zn est présente. Pour les alliages AlZnSn l'attaque chimique révèle, image b, la présence importante des joints de grains. L'analyse EDS met en évidence la concentration de Zn et Sn dans ces zones frontières.



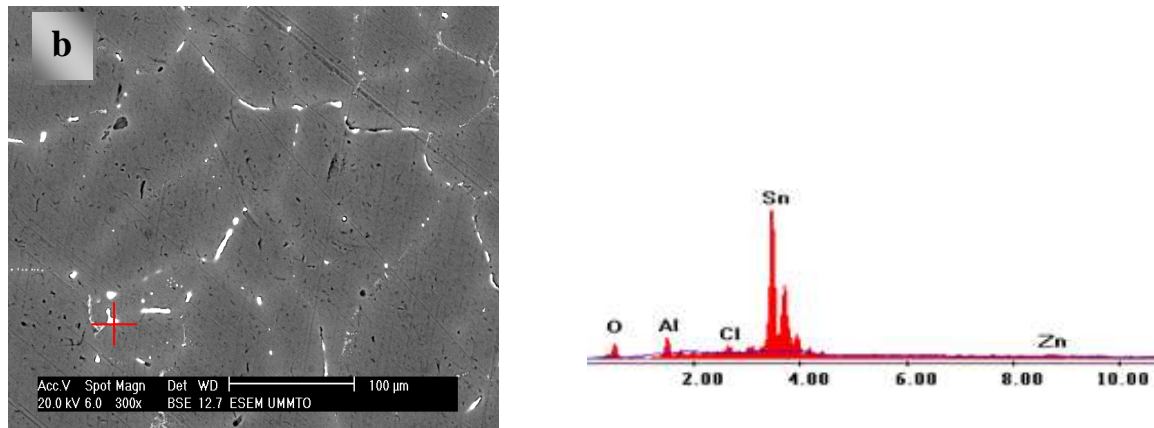


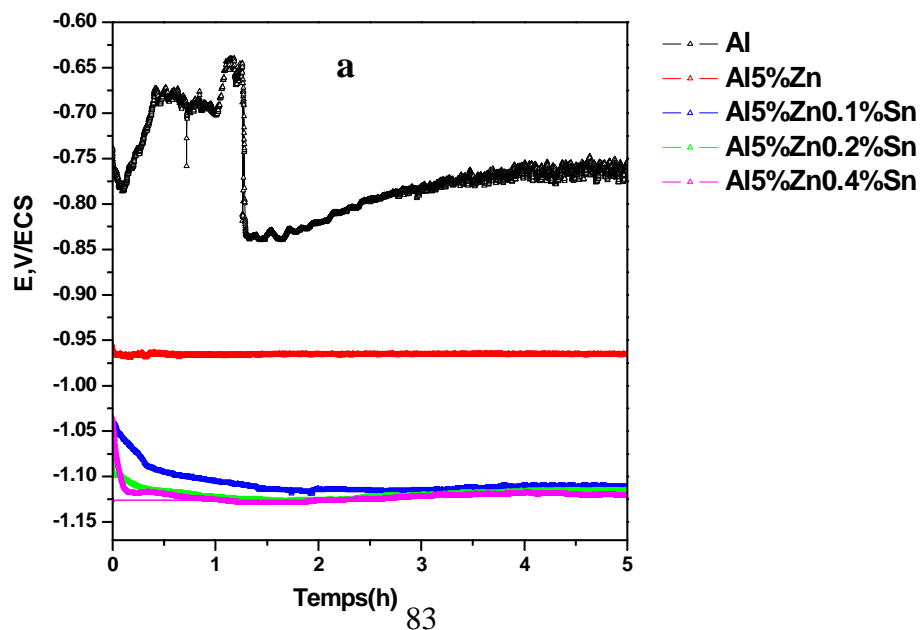
Figure IV. 3 Images MEB et analyse EDS des joints de grains après attaque chimique :

(a) Al5%Zn, (b) Al5%Zn0.2%Sn.

IV. 2. Etude électrochimique

IV. 2. 1. Potentiel en circuit ouvert

La figure IV.4 présente les chronopotentiogrammes de l'aluminium et des alliages élaborés immergés pendant cinq heures dans une solution NaCl à 3% en poids. Il résulte de cette série d'essais que l'addition de Zn et de Sn se traduit par une évolution rapide, durant la première heure d'immersion, du potentiel vers des valeurs plus électrochimiques traduisant une dissolution spontanée des matériaux avant d'atteindre un état quasi-stationnaire. Notons que la vitesse de rotation de l'électrode ne révèle pas d'influence significative sur le potentiel. Cependant, les fluctuations « bruit » en potentiel ont pour origine un phénomène de corrosion par piqûre.



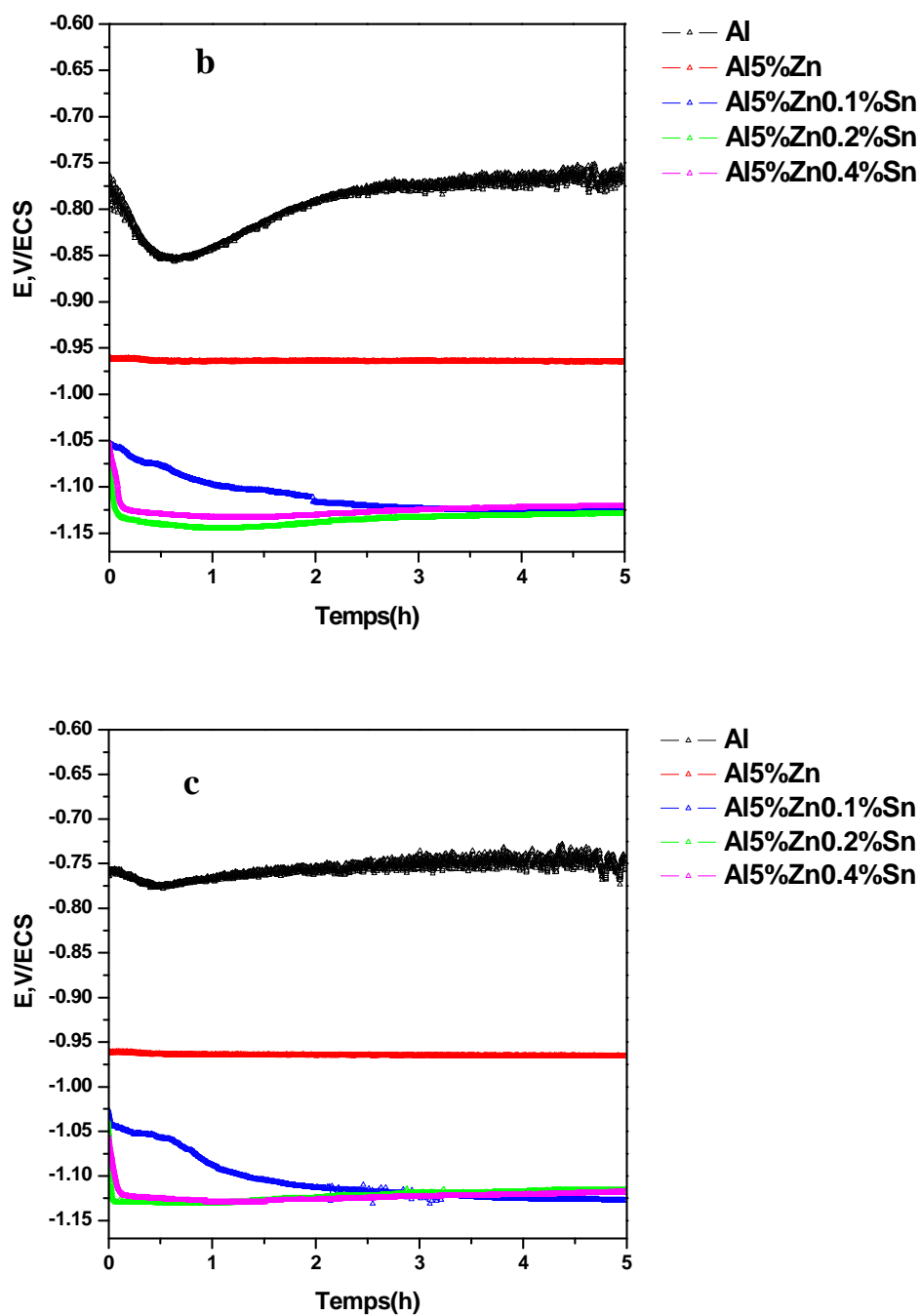


Figure IV. 4 Chronopotentiogrammes de l'aluminium et ses alliages dans une solution à 3% en poids de NaCl enregistrés pour différentes vitesses de rotation: (a) 0 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le tableau IV.1 résume les différents potentiels en circuit ouvert enregistrés pour l'aluminium et les alliages élaborés lorsqu'ils sont en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode.

Tableau IV. 1 Potentiels en circuit ouvert en (V/ECS) de l'aluminium et ses alliages enregistrés pendant 5 heures d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids.

$\Omega \text{ tr.min}^{-1}$	Al	Al5%Zn	Al5%Zn0.1%Sn	Al5%Zn0.2%Sn	Al5%Zn0.4%Sn
0	-0.754	-0.965	-1.112	-1.116	-1.121
500	-0.770	-0.965	-1.123	-1.129	-1.121
1000	-0.744	-0.966	-1.126	-1.116	-1.118

IV. 2. 2. Observations microscopiques des matériaux après essais de corrosion

La figure IV. 5 présente les images MEB enregistrées après 24 heures d'immersion des électrodes dans une solution à 3% en poids de NaCl. L'électrode d'aluminium (image a) présente des piqûres très localisée réparties sur toute la surface. L'addition de 5% de Zn se traduit par une attaque généralisée de la surface (image b), autrement dit l'alliage est actif. En présence de 0.2% Sn (image c) le matériau présente un phénomène de corrosion généralisée. Ce phénomène devient plus important pour l'alliage contenant 0.4% de Sn (image d). On note en effet sur cette image, une dissolution uniforme de l'alliage Al5%Zn0.4%Sn due certainement à la distribution de l'étain dans la matrice d'aluminium. L'observation des surfaces confirme l'évolution temporelle des potentiels reportée sur la figure IV. 4.

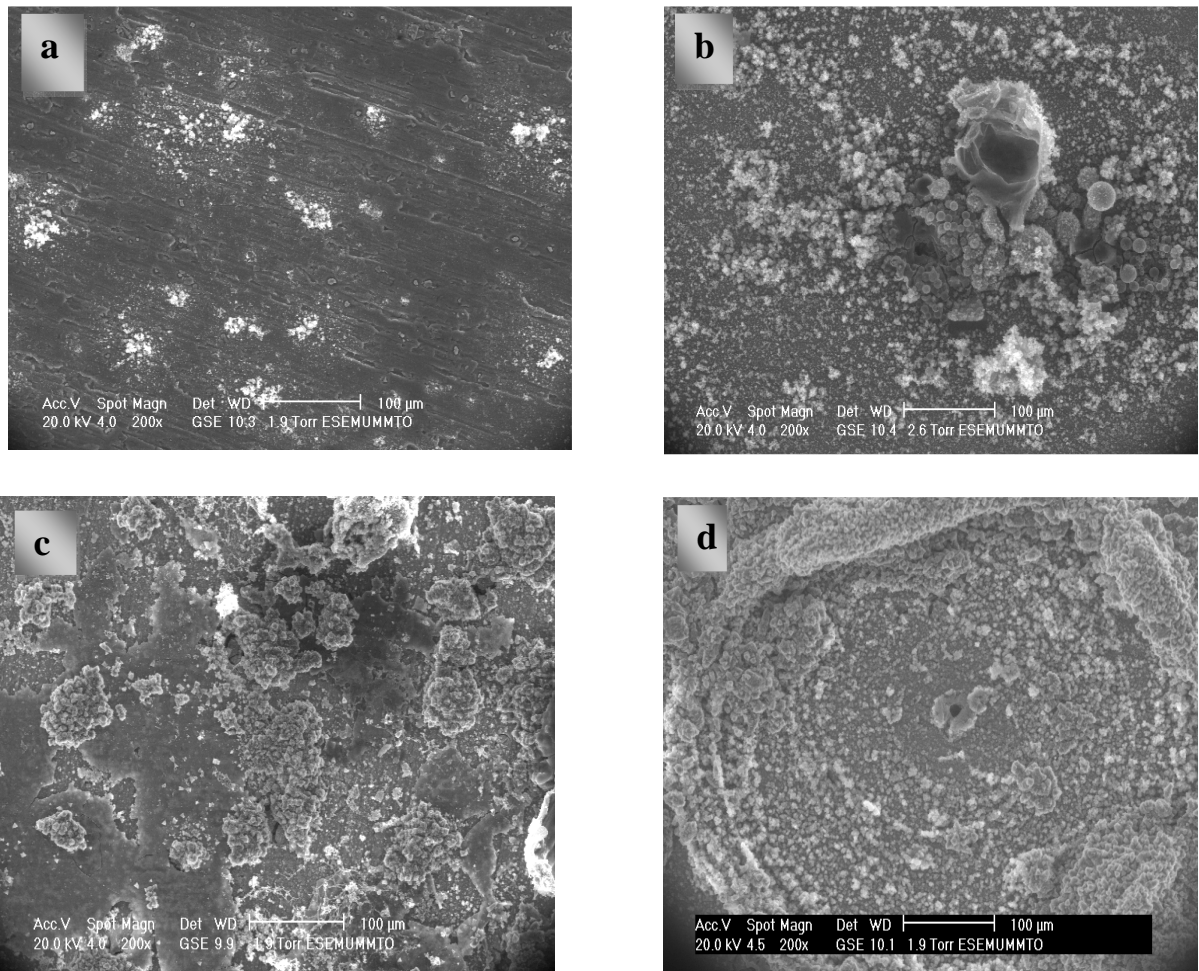


Figure IV. 5 Image MEB de l'aluminium et ses alliages après 24h d'immersion dans une solution à 3% en poids de NaCl. (a)Al pur ,(b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.2%Sn ,(d) Al5%Zn0.4%Sn.

La figure.IV.6 présente les images de la surface d'Al5%Zn0.4%Sn après 24 heures d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids. L'image (a) met en relief l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'électrode fixe tandis qu'à $1000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, on remarque, image (b), que les produits de corrosion sont évacués par l'effet hydrodynamique. Autrement dit, la surface nue est à nouveau sujette à un processus de dissolution généralisée de l'électrode.

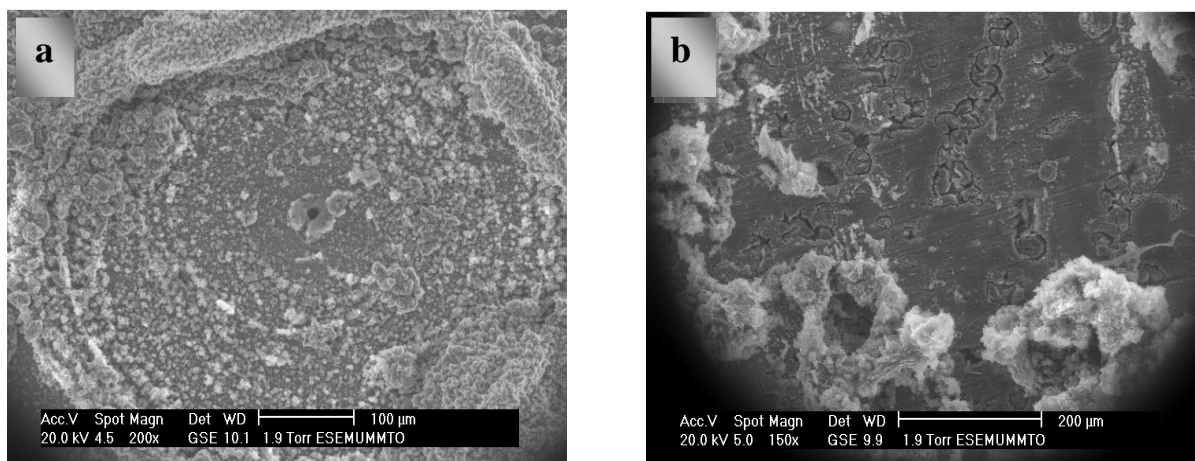


Figure IV. 6 Image MEB de la surface $Al5\%Zn0.4\%Sn$ après 24h immersion dans une solution de 3% $NaCl$: (a) électrode fixe ($\Omega=0 \text{ tr.min}^{-1}$), (b) $\Omega=1000 \text{ tr.min}^{-1}$.

IV. 2. 3. Etude de la caractéristique courant-tension

IV. 2. 3. 1. Influence du temps d'immersion

a. Electrode fixe ($\Omega = 0$)

La Figure IV.7 présente l'évolution de la caractéristique courant-tension (tracé de Tafel) de l'aluminium et celles des alliages élaborés lorsqu'ils sont en contact d'une solution de $NaCl$ à 3% en poids pour différents temps d'immersion. L'électrode de travail étant maintenue fixe ($\Omega = 0$). Les paramètres cinétiques déduits sont regroupés dans le tableau IV. 2.

Si on considère les portions anodiques de la figure (a), relative à l'aluminium, qui se caractérisent par une zone de passivation suivie d'une augmentation brutale du courant anodique mettant en évidence le potentiel (E_p) de piqûration de l'aluminium. Les fluctuations de courant observées illustrent le phénomène de corrosion par piqûre. En ce qui concerne l'évolution du potentiel de corrosion déduit à partir de ces courbes de polarisation, on retrouve globalement l'évolution présentée lors de l'étude en circuit ouvert. Le diagramme i - E enregistré après 24 heures d'immersion se distingue par un vaste palier de passivation et une diminution de la densité de courant de corrosion (i_{corr}). Ce résultat peut s'expliquer par une repassivation des piqûres formées ce qui justifie l'augmentation de la résistance de polarisation (R_p) déduite (Tableau IV. 2).

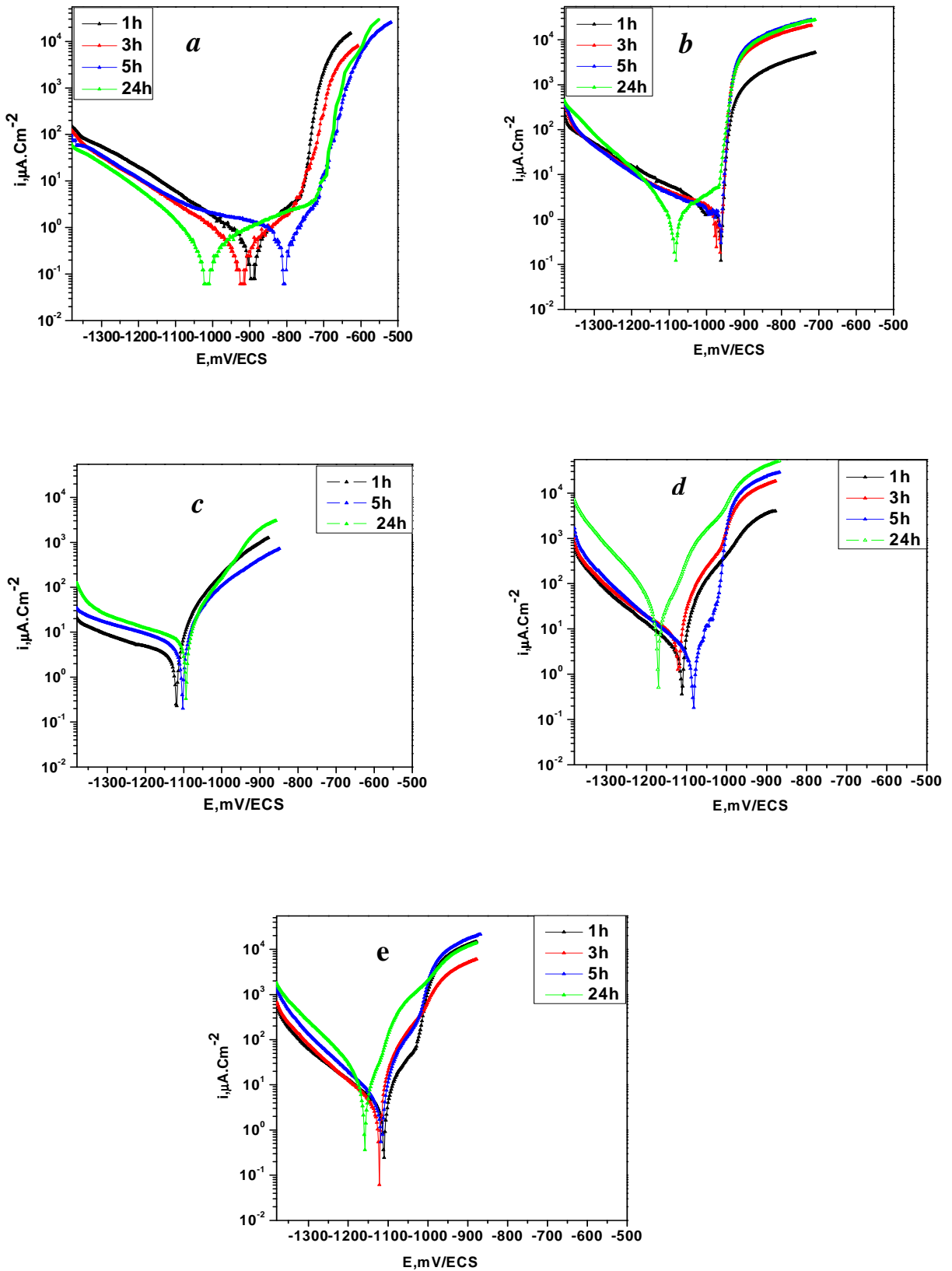


Figure IV. 7 Courbes de polarisation i - E de l'aluminium et ses alliages dans une solution de NaCl à 3% en poids. $\Omega = 0$. Influence du temps d'immersion.

(a) Al ; (b) Al5%Zn ; (c) Al5%Zn0.1%Sn ; (d) Al5%Zn0.2%Sn; (e) Al5%Zn0.4%Sn.

Pour l'alliage Al5%Zn, on note, figure (b), que le potentiel de corrosion se stabilise à -0.963 V/ECS durant les 5 heures d'immersion initiales avec une augmentation de la densité de courant de corrosion (i_{corr}). Sur le tracé enregistré après 24 heures d'immersion, on note un déplacement du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives, et l'apparition d'un palier de passivation dont la limite caractérise le potentiel de piqûration à - 0.965V/ECS.

En milieu chloruré, l'adsorption des ions Cl^- constitue une étape du processus d'oxydation du Zinc [16]. L'augmentation de la concentration en Cl^- à la surface, peut expliquer le déplacement du potentiel de dissolution vers la valeur bien connue de -0,96 V/ECS [11,21].

L'addition de Sn à l'alliage AlZn se traduit, figure (c), par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-positives accompagné d'une augmentation de la vitesse de corrosion (i_{corr}). Ce qui traduit une dissolution active de cet alliage confirmé par la diminution de la résistance de polarisation (tableau IV.2).

En ce qui concerne l'alliage Al5%Zn0.2%Sn, on note, figure (d) , un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives accompagné par une augmentation de la densité de courant de corrosion après 3 heures d'immersion traduisant une dissolution de l'alliage. Les paramètres cinétiques reportés dans le tableau IV. 2 confirme ce résultat. Après 5 heures d'immersion, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus électro-positives avec une diminution de la vitesse de corrosion. Ceci est vraisemblablement dû à la formation d'une couche passive dont le palier de passivation est visible sur la portion anodique de la courbe de polarisation. Après 24 heures d'immersion, on note un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négatives traduisant un comportement actif de l'électrode. Les paramètres cinétiques (Tableau IV. 2) déduits révèlent en effet une augmentation de i_{corr} et une diminution de R_p .

La Figure (e), présente la courbe de polarisation (tracé de Tafel) de l'alliage Al5%Zn0.4%Sn. On peut remarquer (tableau IV. 2) d'une part, le déplacement de E_{corr} vers des valeurs plus électro-négatives accompagné d'une augmentation de i_{corr} et d'autre part, une diminution R_p avec le temps d'immersion.

Tableau IV. 2 Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation de l'aluminium et ses alliages dans la solution de NaCl à 3% en poids. Influence du temps d'immersion, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$.

<i>Electrodes</i>		E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	E_p mV/ECS	b_c mV/déc	b_a mV/déc	R_p $\Omega.\text{Cm}^2$
<i>Al</i>	1h	-893	0.6	-761	-180	152	$6.79.10^5$
	3h	-920	0.4	-785	-184	151	$9.02.10^5$
	5h	-808	0.72	-715	-182	--	--
	24h	-997	0.42	-720	-189	142	$5.91.10^5$
<i>Al5%Zn</i>	1h	-963	0.26	--	-236	--	--
	3h	-963	1.52	--	-235	--	--
	5h	-963	1.30	--	-288	--	--
	24h	-1083	1.70	-965	-125	--	--
<i>Al5%Zn0.1%Sn</i>	1h	-1119.9	2.74	--	-418	44	$7.8.10^3$
	5h	-1102	5.49	--	-403	61	$5.7.10^3$
	24h	-1095	7.14	--	-373	63	$4.62.10^3$
<i>Al5%Zn0.2%Sn</i>	1h	-1113	3.05	--	-155	32	$5.75.10^3$
	3h	-1119.9	7.23	--	-150	39	$3.2.10^3$
	5h	-1081	3	-1021	-156	48	$1.1.10^4$
	24h	-1170	8.52	--	-115	69	$8.81.10^3$
<i>Al5%Zn0.4%Sn</i>	1h	-1111	3.16	-1029	-125	53	$1.26.10^4$
	3h	-1122	2.75	--	-132	30	$6.14.10^3$
	5h	-1117	4.10	--	-122	39	$6.10.10^3$
	24h	-1158	13.80	--	-113	61	$4.11.10^3$

b. Electrodes sous rotation à $\Omega = 500 \text{ tr.min}^{-1}$

La figure IV.8 présente les courbes de polarisation, de l'aluminium et les alliages élaborés, enregistrées dans une solution de NaCl à 3% en poids à différents temps d'immersion. Les paramètres cinétiques déduits de ces diagrammes i-E enregistrés tels i_{corr} , E_{corr} , b_a , b_c , et également R_p , sont reportés dans le tableau IV.3.

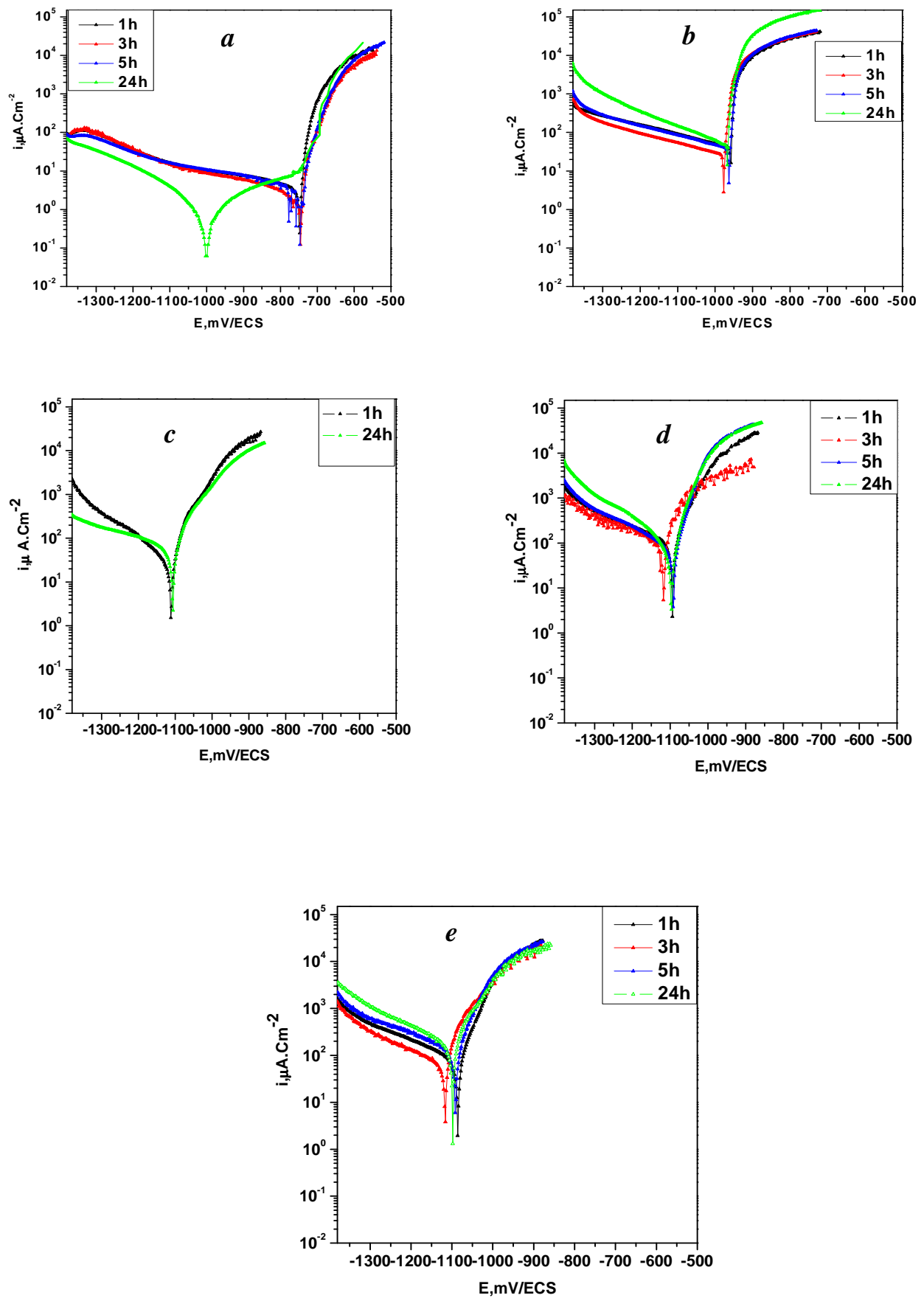


Figure IV. 8 Courbes de polarisation de l'aluminium et ses alliages enregistrées pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids; $\Omega = 500 \text{ tr. min}^{-1}$.
 (a) Al; (b) Al5%Zn; (c) Al5%Zn0.1%Sn; (d) Al5%Zn0.2%Sn; (e) Al5%Zn0.4%Sn.

La figure (a), présente les courbes de polarisation de l'électrode d'aluminium pour $\Omega = 500 \text{ tr.min}^{-1}$ pour différents temps d'immersion. On note que la rupture de l'état passif, autrement dit, le potentiel de piqûration intervient $- 0.750 \text{ V/ECS}$. Ce phénomène est accompagné par des fluctuations de courant. Après 24 heures d'immersion un palier de passivation apparaît ; il traduit un comportement passif de l'aluminium accompagné d'une diminution de i_{corr} (augmentation de R_p) (tableau. IV.3).

L'alliage Al5%Zn montre également, figure (b), un comportement actif, traduit par un déplacement de E_{corr} vers des valeurs électro négatives et une augmentation de i_{corr} avec le temps d'immersion (tableau IV.3). L'ajout de Sn à l'alliage Al5%Zn se caractérise également, figure (c), (d),(e) par un processus de dissolution active avec un déplacement de E_{corr} vers des valeurs plus électro négatives et une augmentation de i_{corr} .

Tableau IV. 3 Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation de l'aluminium et ses alliages enregistrés pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids.
 $\Omega = 500 \text{ tr.min}^{-1}$.

<i>Electrodes</i>		E_{corr} mV/ECS	i_{corr} $\mu\text{A.Cm}^{-2}$	E_p mV/ECS	b_c mV/déc	b_a mV/déc	R_p $\Omega.\text{Cm}^2$
<i>Al</i>	1h	-750	4.51	--	-541	32	$3.3.10^3$
	3h	-750	3.10	--	-542	31	$4.61.10^3$
	5h	-750	4.5	--	-539	34	$3.5.10^3$
	24h	-999	0.95	-740	-547	30	$1.45.10^4$
<i>Al5%Zn</i>	1h	-960	40.90	--	-388	--	--
	3h	-978	25.84	--	-397	--	--
	5h	-963	39.43	--	-389	--	--
	24h	-967	48	--	-273	--	--
<i>Al5%Zn0.1%Sn</i>	1h	-1106	41	--	-239	50	$6.7.10^2$
	24h	-1113	64.8	--	-218	52	$4.50.10^2$
<i>Al5%Zn0.2%Sn</i>	1h	-1094	109.75	--	-256	57	$2.91.10^2$
	3h	-1118	111	--	-270	58	$2.90.10^2$
	5h	-1094	69	--	-280	40	$2.94.10^2$
	24h	-1096	113	--	-178	47	$2.46.10^2$
<i>Al5%Zn0.4%Sn</i>	1h	-1086	80.90	--	-265	49	$3.23.10^2$
	3h	-1115	56.62	--	-267	37	$3.30.10^2$
	5h	-1091	102	--	-266	54	$2.88.10^2$
	24h	-1097	170	--	-258	73	$2.60.10^2$

c. Observation microscopique de l'alliage Al5%Zn0.4%Sn après polarisation

La figure IV.9 présente des micrographies MEB de l'alliage Al5%Zn0.4%Sn après essai électrochimique. Pour ce faire, l'électrode est préalablement immergée pendant 24 heures dans la solution de NaCl à 3% en poids avant d'enregistrer la courbe de polarisation potentiodynamique en partant de -1.38V/ECS jusqu'à -0.87V/ECS avec une vitesse de balayage de $0.5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A titre de comparaison, nous présentons, figure (a), une micrographie de la surface de l'alliage ayant subi une polarisation potentiodynamique après 24 heures d'immersion dans la solution chlorurée ($\Omega = 0$). On peut remarquer que les produits de corrosion couvrent la surface de l'électrode. En revanche le même essai enregistré avec $\Omega = 1000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, la figure (b) montre une surface nue avec une attaque généralisée de la surface. De plus, on observe des cratères qui résultent d'attaques en profondeur aux endroits riches en précipités ZnSn.

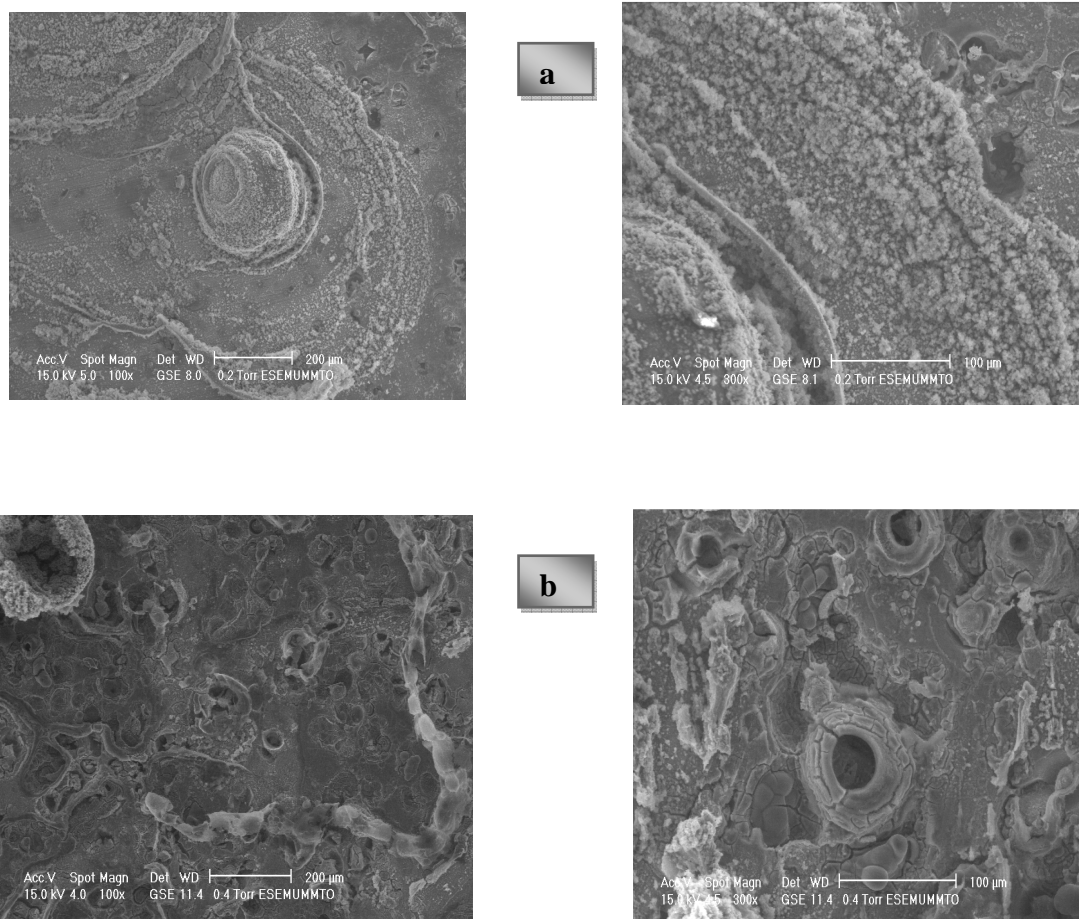


Figure IV. 9 Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.2%Sn après test électrochimique vitesse de balayage $0.5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; temps d'immersion = 24 heures, solution de NaCl à 3% en poids : (a) l'électrode fixe, (b) $\Omega = 1000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV. 2. 4. Etude par impédance électrochimique

IV. 2. 4. 1. Influence de la vitesse rotation

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats obtenus lorsque l'électrode de travail est en mouvement dans une solution de NaCl à 3% en poids. Deux vitesses de rotation ont été utilisées, 500 et 1000 trs.min⁻¹ pour observer l'influence du mouvement hydrodynamique sur le comportement électrochimique des matériaux élaborés comparativement aux résultats présentés pour l'électrode fixe ($\Omega = 0$).

Les diagrammes de la figure IV. 11 montrent une sensibilité de l'aluminium à la variation des conditions hydrodynamiques. On remarque une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_t) lorsque l'électrode est en mouvement (Tableau IV. 4) comparée à l'électrode immobile. Pour un milieu équivalent, Bessone et *al* [17] constate une augmentation de R_t avec la vitesse de rotation de l'électrode alors que le coefficient de diffusion est resté sensiblement le même. Ce comportement a été expliqué par le modèle « des défauts ponctuels » qui est un processus contrôlé par la diffusion à travers le film d'oxyde et écarte ou exclue le modèle de diffusion de Nernst.

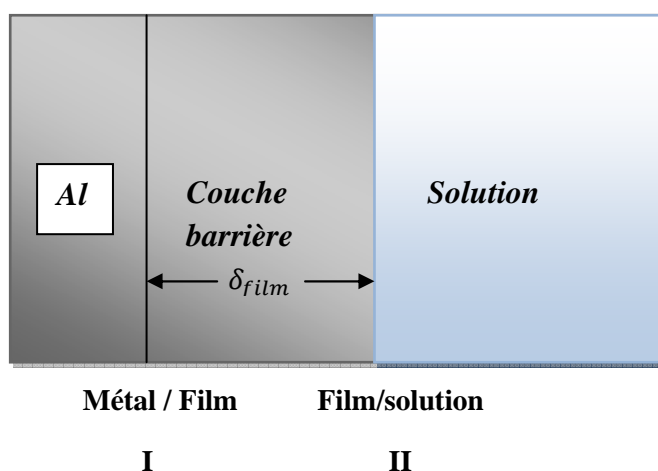


Figure IV. 10 Modèle schématique de l'état passif de l'aluminium selon [17].

(i) Le film d'oxyde (couche-barrière) atteint une structure cristalline qui contient une concentration élevée de défauts ponctuels, principalement $V_M^{x'}$ (site vacant cationique) et Vo^- (site vacant anionique).

(ii) ces sites vacants, aussi bien que n'importe quelle espèce chargée, sont à l'équilibre aux interphases Métal / Film (m/f) et Film/ Solution (f/s). Cette situation définit un gradient de concentration pour chaque espèce dans le film d'oxyde.

(iii) La cinétique de croissance du film d'oxyde est sous contrôle de transport des sites vacants à travers le film.

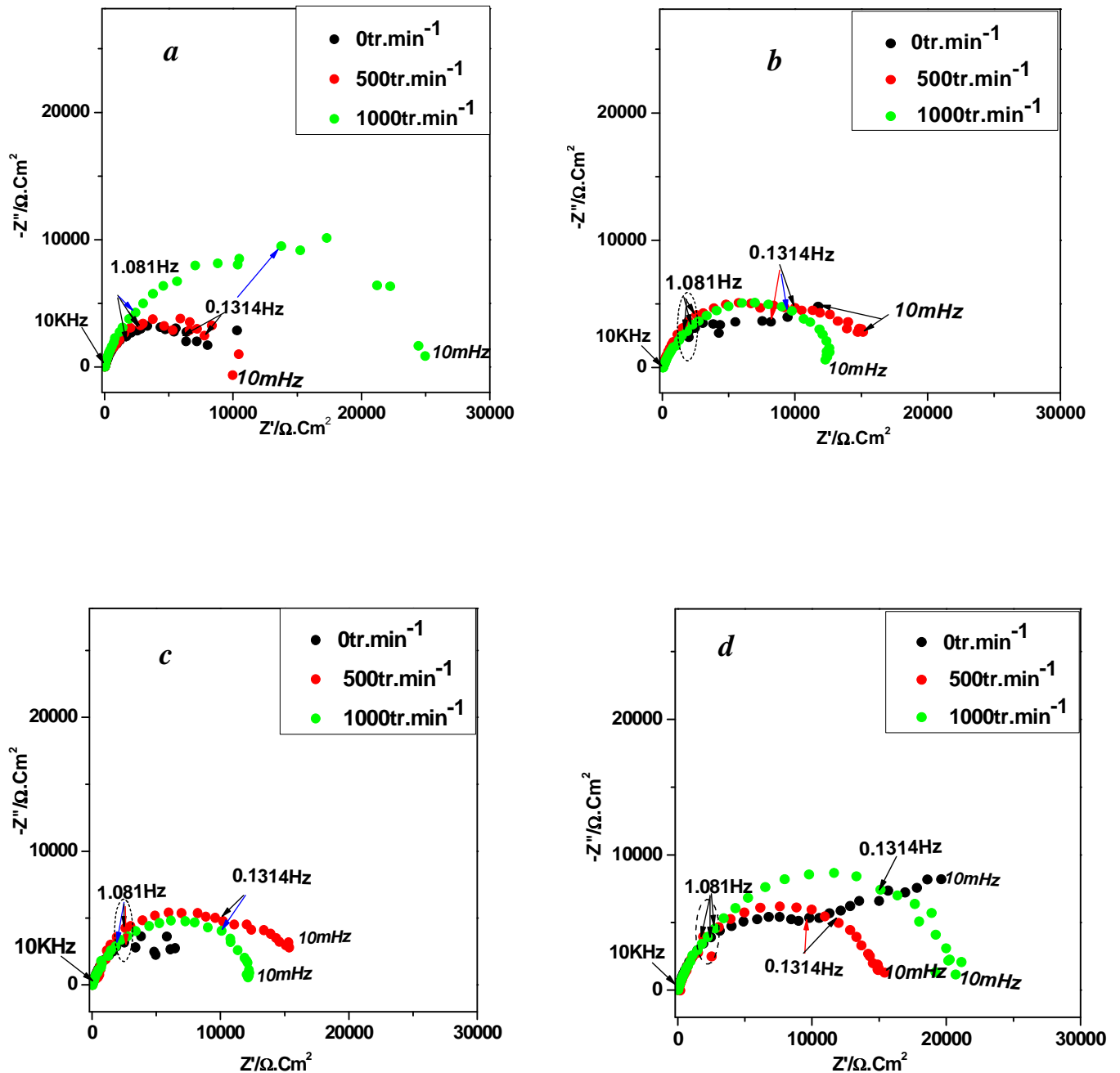
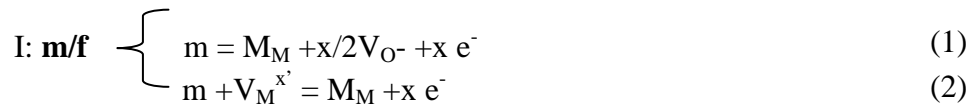
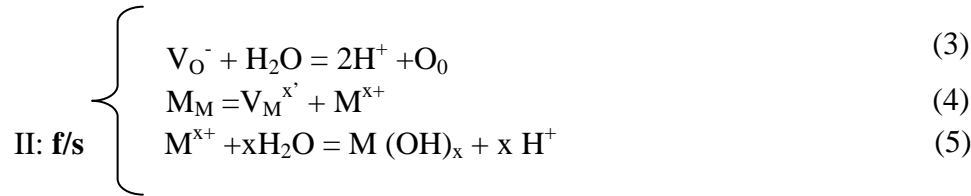


Figure IV. 11 Diagrammes de Nyquist d'aluminium pur tracés à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)2h ; (b) 7h ; (c)8h ; (d) 24h.

Dans ces considérations, les réactions suivantes sont à l'équilibre à chaque interphase [17].



(2)



(4)

(5)

Pour les solutions chlorurées :



Apparemment, les sites (V_{O^-}) sont produits à l'interphase I et consommés à l'interphase II, (équations (1) et (3)) alors que les sites vacants de cation ($V_M^{x'}$) se répandent de l'interphase II à I (équation (2) et (4)). De cette série de réactions, on peut également envisager que dans les solutions non agitées, la combinaison des équations (5) et (6) mène à une acidification locale à l'interphase f/s.

La diffusion nette de V_{O^-} (ou O_0) a comme conséquence la croissance du film d'oxyde à l'interphase m/f et dépend de la concentration de V_{O^-} . D'autre part, la diffusion de $V_M^{x'}$ (ou de M_M) peut avoir comme conséquence la dissolution du métal ou la croissance du film à cette interphase selon le type d'électrolyte présent, le pH local et la différence de potentiel appliquée. Selon le type d'anion, différents composés stables ou non d'aluminium sont prévus, qui provoqueraient un processus de dissolution-précipitation.

Les anions tels que Cl^- , qui a une faible affinité chimique pour des ions Al^{3+} , réagissent en donnant des sels solubles [17]. Ainsi dans la solution de NaCl, sans agitation, les produits de corrosion engendrent une acidification locale à l'interphase film/solution, ce qui favorise la dissolution du film et empêche donc sa repassivation. D'autre part, quand l'électrode est sous agitation, le pH du milieu est uniforme. L'absence de l'acidité locale ralentit le processus de dissolution et augmente l'épaisseur du film, et donc des R_t plus élevées sont observées, Figure IV.11.

Tableau IV. 4 Valeurs des paramètres des boucles capacitives des diagrammes d'impédance de l'aluminium, données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à T=25°C.

<i>Temps d'immersion</i>	Ω tr.min ⁻¹	R_s $\Omega. Cm^2$	R_t $\Omega. Cm^2$	C_{dl} $\mu F.Cm^{-2}$
2h	0	13	$8.63 \cdot 10^3$	54.24
	500	06	$9.08 \cdot 10^3$	51.53
	1000	6.2	$1.70 \cdot 10^4$	27.55
7h	0	14	$1.22 \cdot 10^4$	38.40
	500	05	$1.65 \cdot 10^4$	28.40
	1000	20	$1.32 \cdot 10^4$	28.72
8h	0	30	$8.5 \cdot 10^3$	44.58
	500	05	$1.70 \cdot 10^4$	27.53
	1000	21	$1.30 \cdot 10^4$	36.02
24h	0	13	$1.41 \cdot 10^4$	33.20
	500	20	$1.6 \cdot 10^4$	29.26
	1000	6.23	2.2010^4	21.28

Si on considère l'alliage Al5%Zn, les diagrammes reportés sur la figure IV.12 montrent la sensibilité aux conditions hydrodynamiques de l'alliage Al5%Zn. On note une diminution de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la vitesse de rotation pour les différents temps d'immersion (Tableau IV.5). En effet, avec la vitesse de rotation, l'épaisseur de la couche de diffusion diminue ce qui entraîne un accès plus rapide des ions Cl⁻ à la surface de l'électrode engendrant une augmentation de la vitesse de corrosion.

L'addition de l'étain à l'alliage Al5%Zn confirme les résultats enregistrés (figure IV. 13-15) lors de l'étude de la microstructure d'une part et de la caractéristique courant-tension d'autre part. On obtient en effet des structures mettant en évidence une meilleure répartition de l'étain dans la matrice d'aluminium ce qui rend le matériau actif. L'effet de l'hydrodynamique sur le comportement électrochimique de ces matériaux se traduit par une diminution de la résistance de transfert de charge. Ce phénomène est traduit, sur les diagrammes d'impédances enregistrés, par une diminution du diamètre de l'arc de cercle capacitif lorsque la vitesse de rotation augmente.

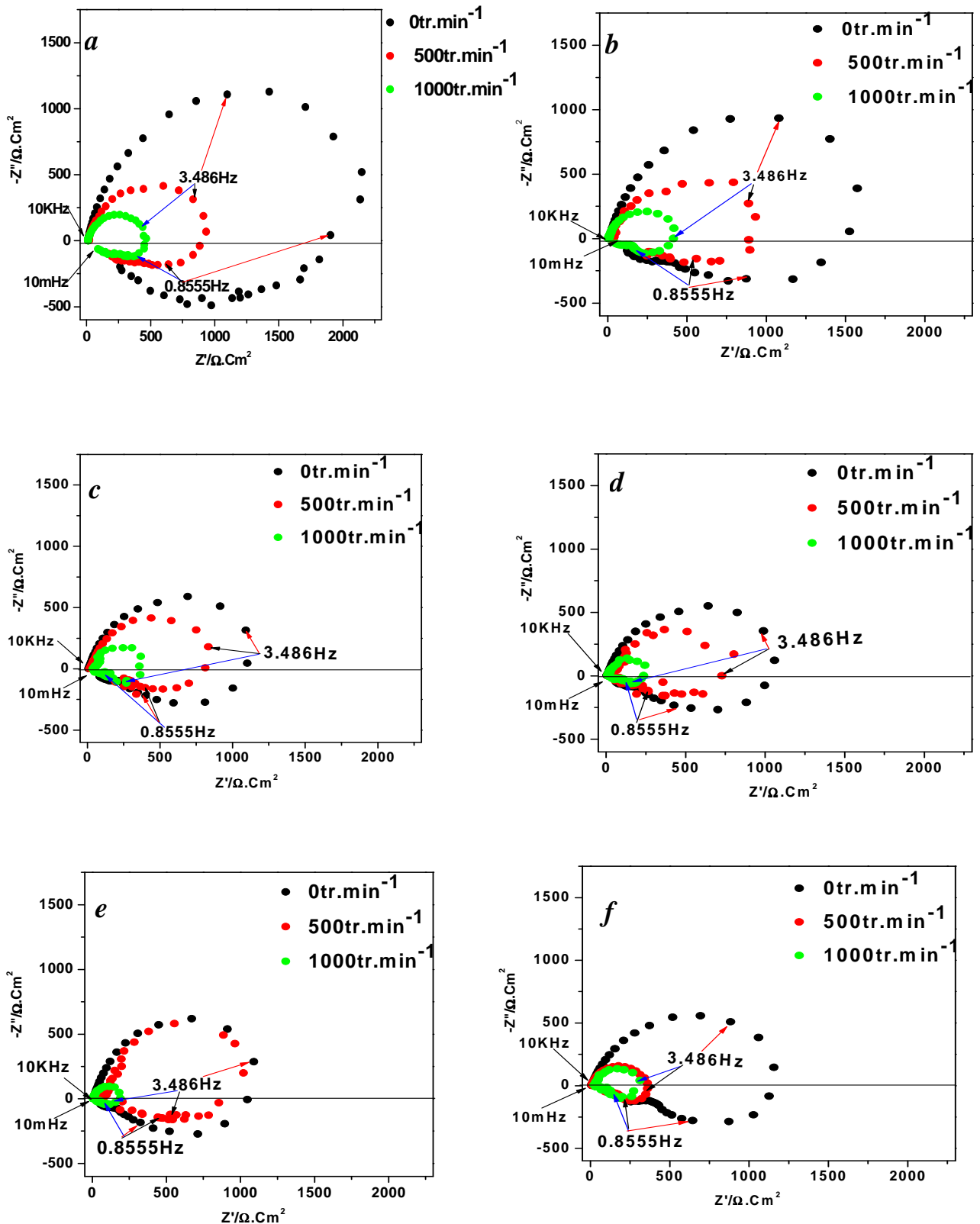
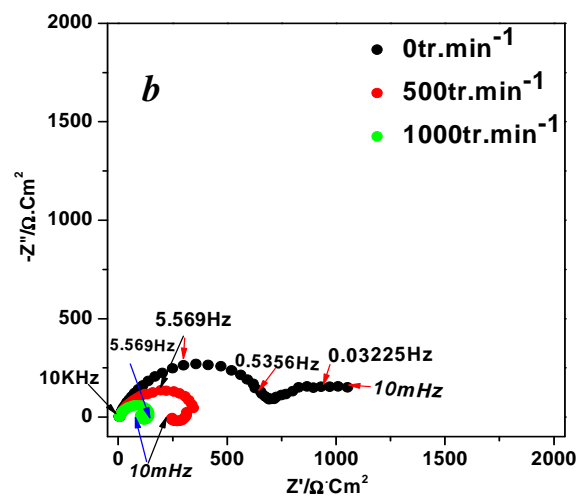
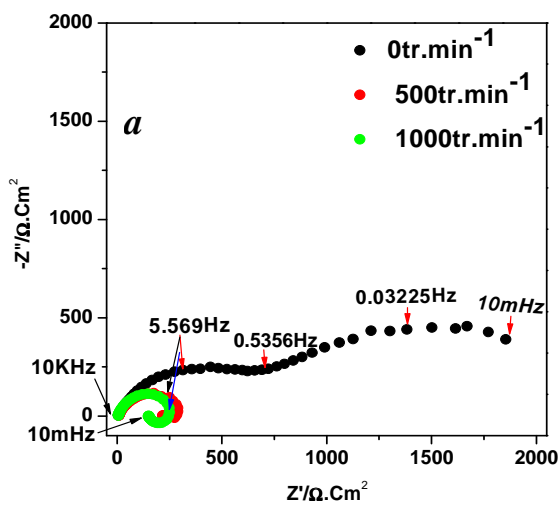


Figure IV. 12 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn enregistrés pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3%. (a): 2h ; (b): 4h ; (c) : 5h ; (d): 6h ; (e) : 7 h ; (f) : 24h.

Influence de la vitesse de rotation Ω .

Tableau IV. 5 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn, données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à T=25°C.

Temps d'immersion	Ω tr.min ⁻¹	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_t $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
2h	0	11.5	$2.30 \cdot 10^3$	15.73
	500	15	$9.34 \cdot 10^2$	24.21
	1000	12.2	$4.72 \cdot 10^2$	29.99
4h	0	12	$1.6 \cdot 10^3$	22.61
	500	16	$9.76 \cdot 10^2$	29.28
	1000	6.01	$4.37 \cdot 10^2$	40.97
5h	0	10	$1.21 \cdot 10^3$	23.62
	500	15.5	$8.65 \cdot 10^2$	33.04
	1000	38.65	$3.62 \cdot 10^2$	39.12
6h	0	7.70	$1.07 \cdot 10^3$	26.71
	500	29.25	$8.5 \cdot 10^2$	33.44
	1000	11.31	$2.77 \cdot 10^2$	51.12
7h	0	08	$1.20 \cdot 10^3$	23.81
	500	64.46	$9.72 \cdot 10^2$	29.23
	1000	7.01	$1.83 \cdot 10^2$	129.73
24h	0	8.97	$1.18 \cdot 10^3$	30.58
	500	12.2	$3.46 \cdot 10^2$	65.34
	1000	33.98	$2.87 \cdot 10^2$	78.77



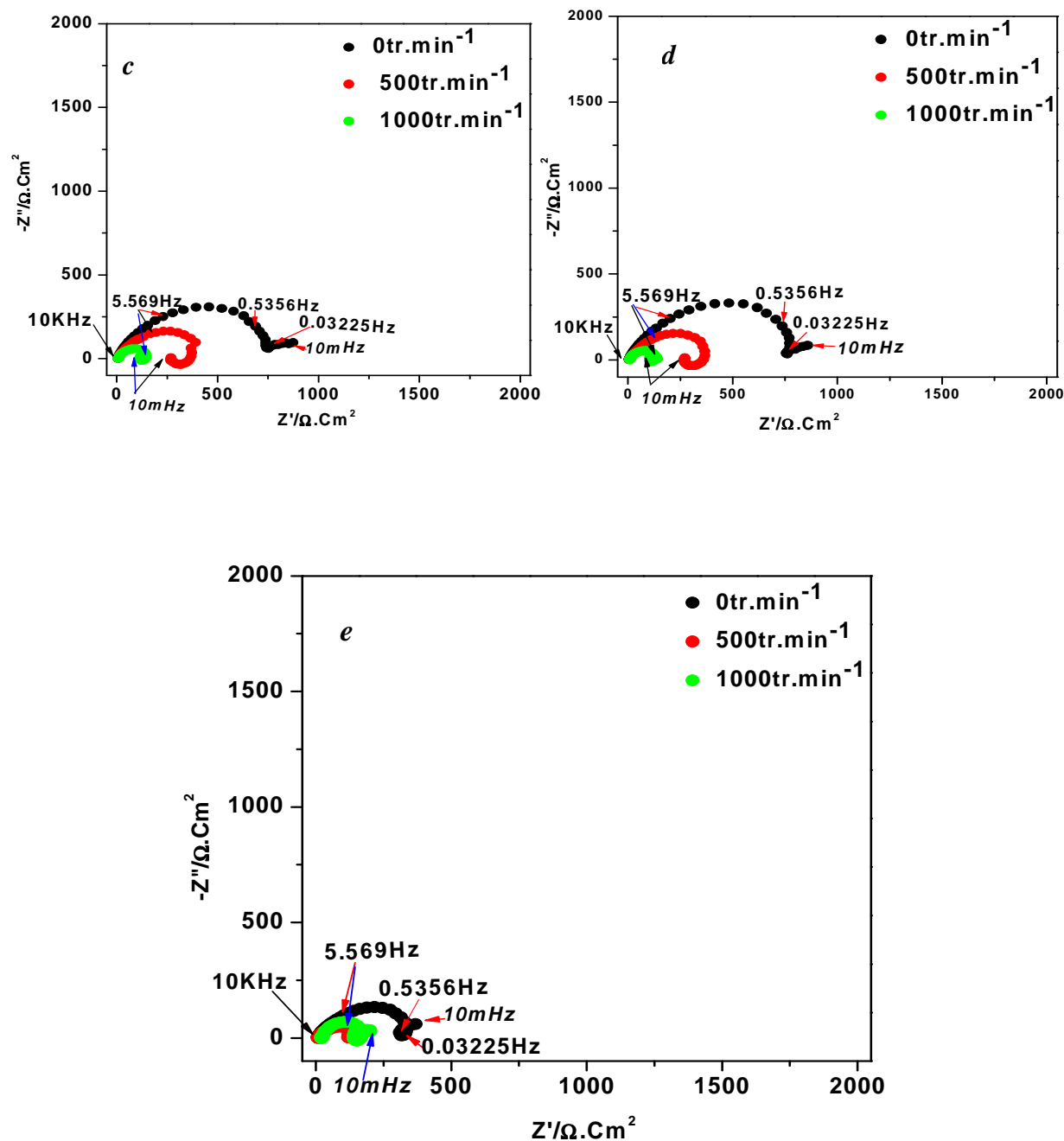
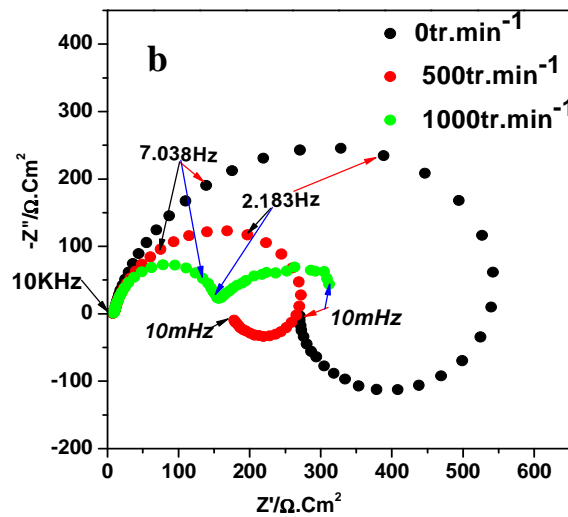
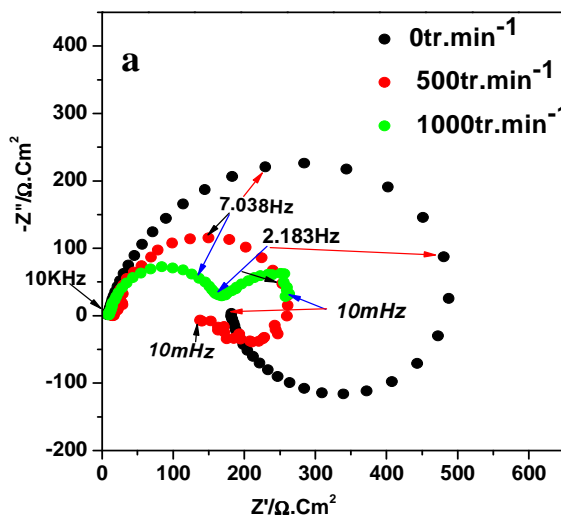


Figure IV. 13 Diagrammes de Nyquist de $Al5\%Zn0.1\%Sn$ enregistrés pour différentes vitesses de rotation et pour différents temps d'immersion dans une solution à 3% $NaCl$: (a)1h ; (b)3h ; (c)5h ; (d)6 h ; (e)24h.

Tableau IV. 6 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn0.1%Sn, données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Temps d'immersion	Ω tr.min ⁻¹	R_s $\Omega. \text{Cm}^2$	R_t $\Omega. \text{Cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F.Cm}^{-2}$
1h	0	05	$8.64 \cdot 10^2$	41.77
	500	6.95	$3.03 \cdot 10^2$	72.93
	1000	5.13	$2.50 \cdot 10^2$	90.44
3h	0	5.4	$7.3 \cdot 10^2$	49.44
	500	6.6	$3.63 \cdot 10^2$	62.28
	1000	7.05	$1.42 \cdot 10^2$	99.72
5h	0	5.4	$7.61 \cdot 10^2$	47.42
	500	6.77	$4.5 \cdot 10^2$	50.24
	1000	7.06	$1.49 \cdot 10^2$	59.5
6h	0	5.75	$7.90 \cdot 10^2$	57.56
	500	6.12	$3.72 \cdot 10^2$	123
	1000	7.40	$1.31 \cdot 10^2$	147.8
24h	0	5.83	$3.5 \cdot 10^2$	207
	500	6.73	$1.35 \cdot 10^2$	267.4
	1000	11.79	$1.45 \cdot 10^2$	155.92



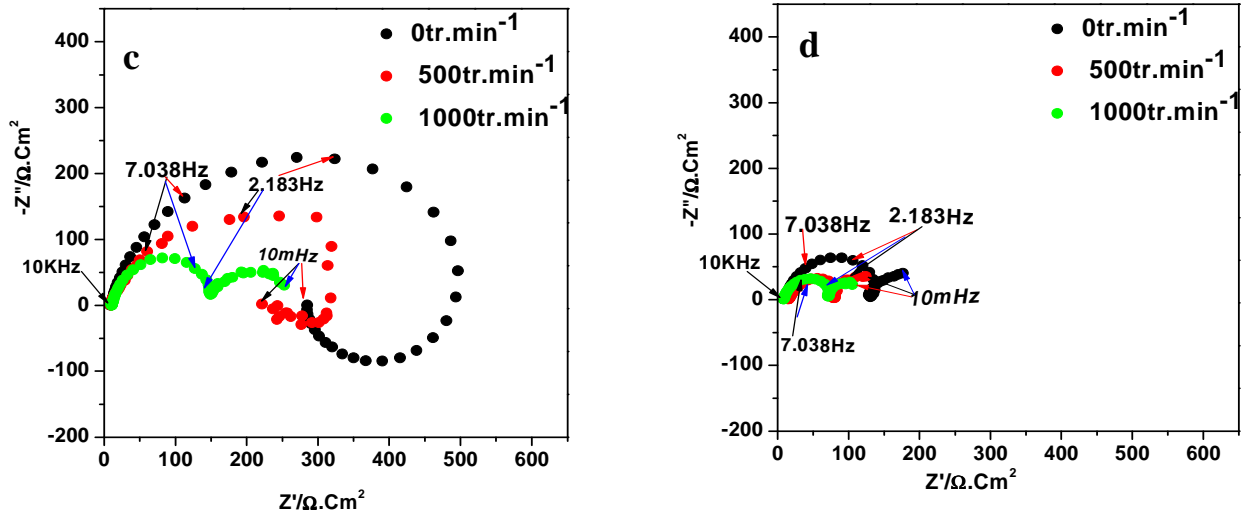


Figure IV. 14 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn0.2%Sn enregistrés pour différents temps d'immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)1h ; (b)2h ; (c)3h ; (d)24h. Influence de la vitesse de rotation Ω .

Tableau IV. 7 Valeurs des paramètres des boucles capacitives principales des diagrammes d'impédance de l'alliage Al5%Zn0.2%Sn , données au potentiel de corrosion à différentes vitesses de rotation et à différents temps d'immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Temps d'immersion	Ω tr.min ⁻¹	R_s $\Omega. \text{Cm}^2$	R_t $\Omega. \text{Cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F}.\text{Cm}^{-2}$
1h	0	7.89	$4.85 \cdot 10^2$	74.41
	500	12.2	$2.5 \cdot 10^2$	90.43
	1000	9.5	$1.64 \cdot 10^2$	101.03
2h	0	7.98	$5.34 \cdot 10^2$	67.58
	500	7.3	$2.33 \cdot 10^2$	92.03
	1000	8.76	$1.53 \cdot 10^2$	92.55
3h	0	8.37	$4.87 \cdot 10^2$	73.85
	500	9.68	$3.12 \cdot 10^2$	88.24
	1000	10.3	$1.41 \cdot 10^2$	100.42
24h	0	7.41	$1.34 \cdot 10^2$	339.35
	500	14.74	$7.61 \cdot 10^1$	474.3
	1000	7.83	$6.65 \cdot 10^1$	542.7

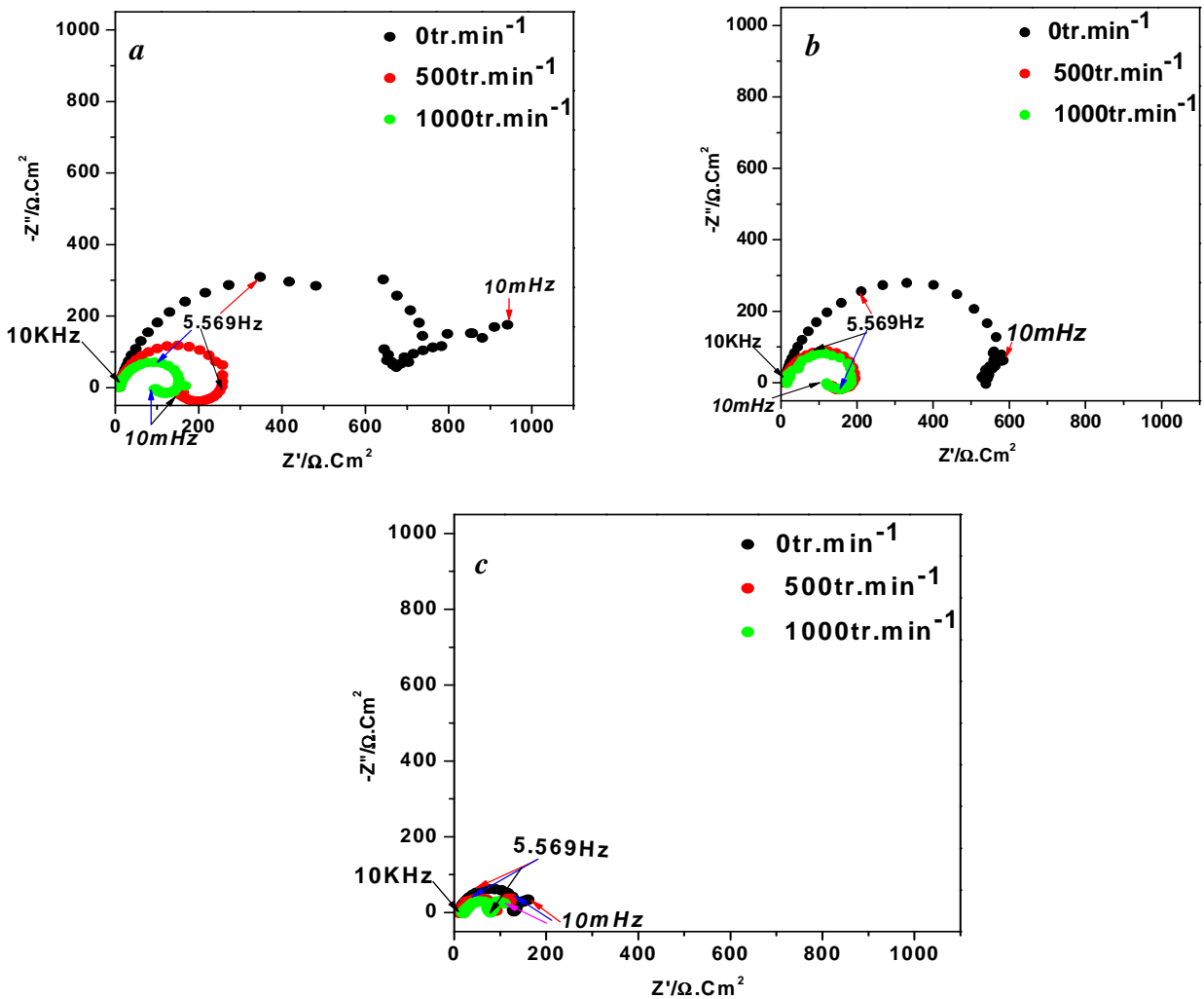


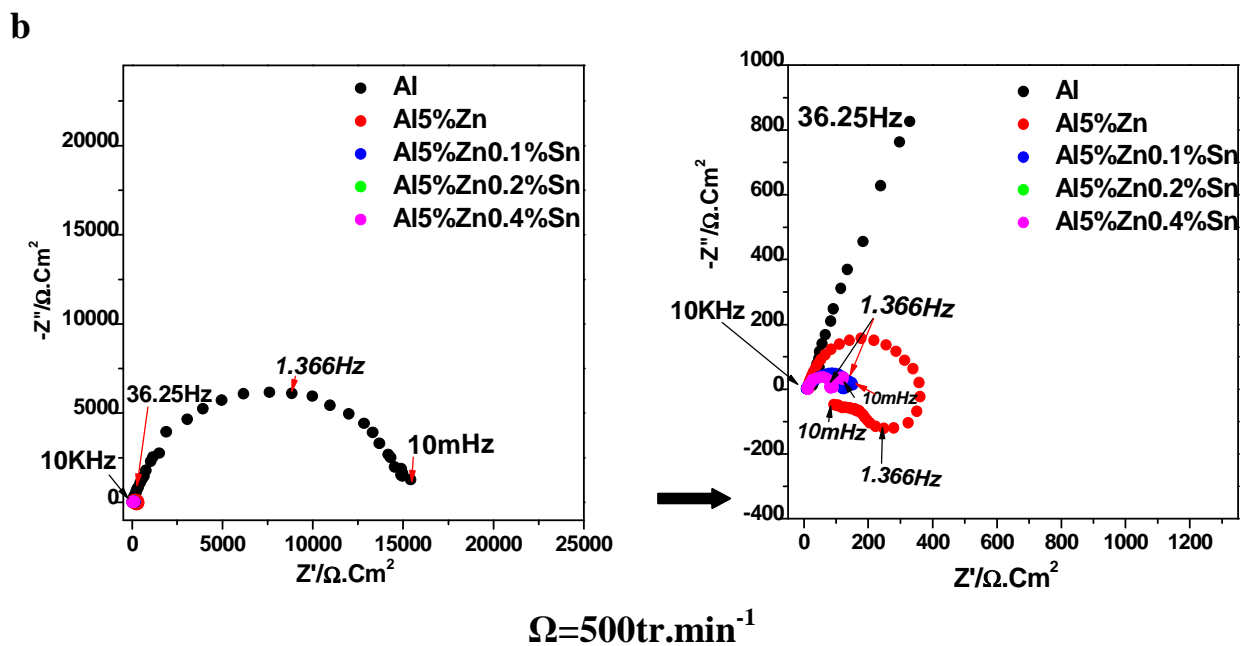
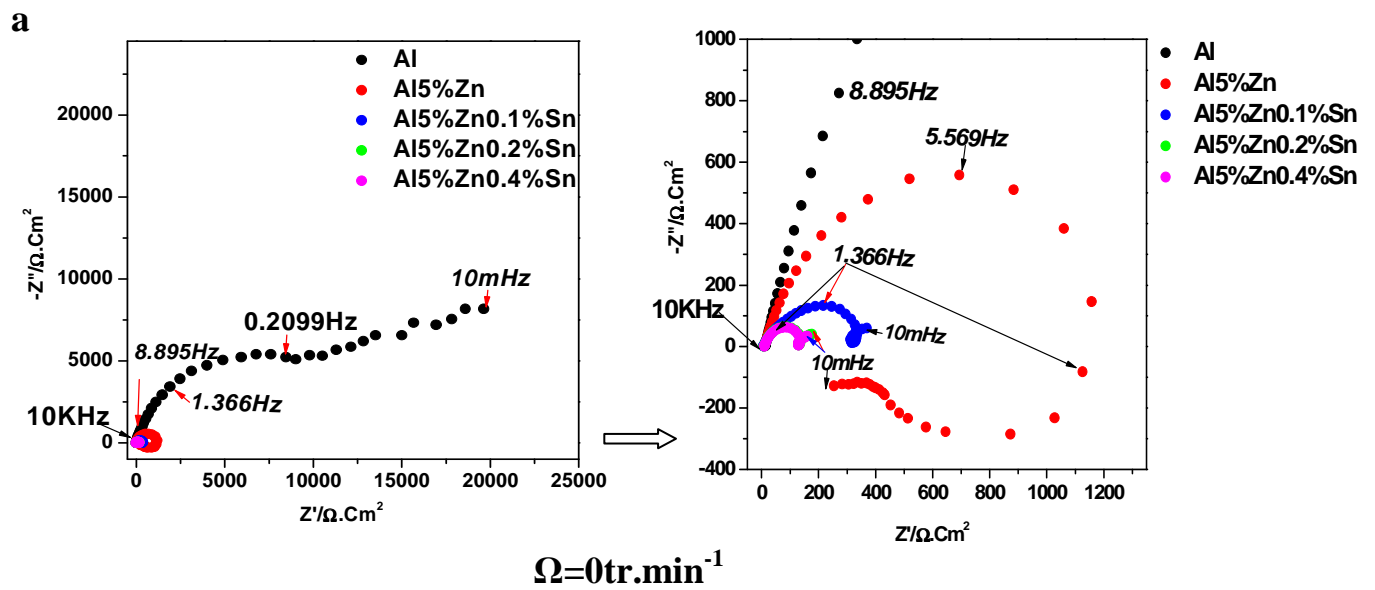
Figure IV. 15 Diagrammes de Nyquist de Al5%Zn0.4%Sn tracés à différentes vitesses de rotation et à différents temps d’immersion dans une solution à 3% NaCl : (a)1h ; (b) 2h ; (c)24h.

Tableau IV. 8 Valeurs des paramètres cinétiques déduits des diagrammes d’impédance de l’alliage Al5%Zn0.4%Sn. Influence de Ω et du temps d’immersion dans la solution à 0.5M de NaCl et à $T=25^\circ\text{C}$.

Temps d’immersion	Ω tr.min ⁻¹	R_s $\Omega. \text{Cm}^2$	R_t $\Omega. \text{Cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F}. \text{Cm}^{-2}$
1h	0	9.61	$7.97 \cdot 10^2$	35.85
	500	7.8	$2.51 \cdot 10^2$	114.3
	1000	8.63	$1.42 \cdot 10^2$	159.2
2h	0	8.4	$5.55 \cdot 10^2$	82.2
	500	6.41	$1.92 \cdot 10^2$	117.75
	1000	15.95	$1.69 \cdot 10^2$	133.8
24h	0	8.2	$1.3 \cdot 10^2$	350.8
	500	9.55	$7.9 \cdot 10^1$	577.25
	1000	19.1	$6.8 \cdot 10^1$	668.72

IV. 2. 4. 2. Influence de la composition de l'alliage

La figure IV.16 présente les diagrammes d'impédance enregistrés après 24 heures d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids. Les paramètres cinétiques déduits à partir de ces diagrammes sont reportés dans le tableau IV.9. On remarque sur ces diagrammes l'influence des éléments d'addition sur le comportement électrochimique de l'aluminium dans le milieu corrosif utilisé. Le matériau obtenu adopte un comportement actif. L'ajout de 0.1 % de Sn se traduit (Tableau IV.9) par une très nette diminution de R_t (R_t (Al)/ R_t (Al5%Zn0.1%Sn) = 100). Ce phénomène est amplifié par le mouvement du fluide.



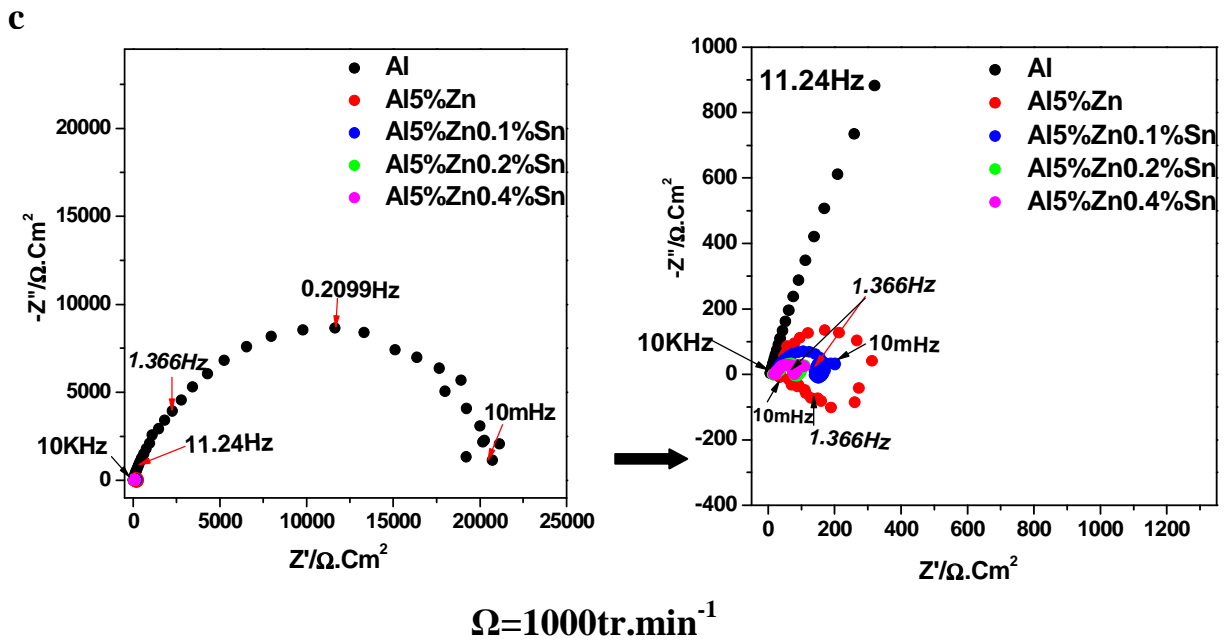


Figure IV. 16 Diagrammes d'impédance de Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.1%Sn, Al5%Zn0.2%Sn et Al5%Zn0.4%Sn enregistrés au potentiel de corrosion après 24 heures d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids. Influence de la vitesse de rotation Ω .

Tableau IV. 9 Paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédance de l'aluminium et ses alliages, enregistrés au potentiel de corrosion après 24 heures d'immersion dans la solution NaCl à 3% en poids. Influence de Ω .

Electrodes	Ω tr.min ⁻¹	R_s $\Omega. \text{Cm}^2$	R_t $\Omega. \text{Cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F.Cm}^{-2}$
Al	0	13	$1.41 \cdot 10^4$	33.20
	500	20	$1.6 \cdot 10^4$	29.26
	1000	6.23	$2.2 \cdot 10^4$	21.28
Al5%Zn	0	8.97	$1.18 \cdot 10^3$	30.58
	500	12.2	$3.46 \cdot 10^2$	65.34
	1000	33.98	$2.87 \cdot 10^2$	78.77
Al5%Zn0.1%Sn	0	5.83	$3.5 \cdot 10^2$	207
	500	6.73	$1.35 \cdot 10^2$	267.4
	1000	11.79	$1.45 \cdot 10^2$	155.92
Al5%Zn0.2%Sn	0	7.41	$1.34 \cdot 10^2$	339.4
	500	14.74	$7.61 \cdot 10^1$	474.24
	1000	15.29	$9.37 \cdot 10^1$	241.27
Al5%Zn0.4%Sn	0	8.42	$1.30 \cdot 10^2$	437.3
	500	14.31	$7.40 \cdot 10^1$	614.5
	1000	19.1	$6.8 \cdot 10^1$	668.72

L'analyse des résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent que la formation spontanée de l'oxyde sur l'aluminium exerce un effet de passivation important. L'activation de l'aluminium est obtenue lorsqu'il est en contact d'un milieu agressif. En effet, la présence des ions Cl^- engendre un processus de corrosion localisée de la surface une fois qu'un potentiel défini est dépassé durant le balayage anodique (potentiel de piqûration). Ce potentiel de fonctionnement (potentiel de piqûration) rend l'aluminium peu efficace pour être utilisé comme anode sacrificielle. De ce fait, des éléments d'addition sont indispensables pour obtenir un matériau dont le potentiel est suffisamment électronégatif de manière à produire un processus de dissolution uniforme du matériau.

Si une couche d'oxyde est présente à la surface de l'électrode, l'impédance mesurée est déterminée par l'interface métal/oxyde (m/f), la couche d'oxyde elle-même et l'interface d'oxyde/solution (f/s). La constante de temps hautes fréquences est attribuée à la formation de la couche d'oxyde, ou à la couche d'oxyde elle-même. L'aluminium est généralement sujet à un phénomène de corrosion par piqûre dans le domaine de pH ($4 < \text{pH} < 8$) dû à la formation naturelle et spontanée de la couche passive de Al_2O_3 .

Certains auteurs [16] attribuent la constante de temps hautes fréquences aux réactions impliquant la formation de la couche d'oxyde. On suggère qu'à l'interface m/ f, Al est oxydé en intermédiaires, Al^+ , qui seront plus tard oxydés en Al^{3+} , à l'interface f/s où l'ion OH^- est formé simultanément avec les ions O^{2-} . Des ions H^+ sont également produits engendrant une acidification locale à l'interface f/s et donc la dissolution du film.

Dans le Chapitre III, nous avons mentionné que les échantillons subissaient un polissage mécanique mais aucun décapage chimique ou prétraitement électrochimique n'a été effectué pour les matériaux utilisés. Autrement dit, après le polissage, l'oxyde protecteur ou le film d'hydroxyde s'est formé avant la mesure d'impédance électrochimique et ce film ne peut pas se modifier dans cette solution. En conséquence la boucle capacitive hautes fréquences peut être attribuée au film d'oxyde lui-même. Cette hypothèse est confirmée dans la littérature, il est difficile de produire une surface libre d'aluminium sans film d'oxyde. Même après production d'une telle surface, une repassivation très rapide de cette dernière se produit.

Le circuit électrique équivalent qui caractérise le film d'oxyde est composé d'une résistance, due à la conduction ionique dans l'oxyde, en parallèle avec une capacité due aux propriétés diélectriques de l'oxyde.

Le film d'oxyde (Al_2O_3) sur l'aluminium contient des défauts électroniques microstructuraux qui, en contact d'une solution corrosive, peuvent provoquer la rupture du film passif entraînant l'initiation du phénomène de corrosion par piqûres [12, 24, 30]. Ce qui explique le phénomène de dispersion observée aux basses fréquences des diagrammes d'impédance [17].

Il est maintenant établi que la corrosion par piqûre de l'aluminium et ses alliages est due à l'adsorption suivie de la pénétration localisée des ions Cl^- , à travers le film passif à l'endroit des défauts microstructuraux. Au potentiel de piqûration, E_p , les ions chlorure provoquent la rupture du film passif et le processus de piqûration prend naissance engendrant une augmentation brutale du courant sur la courbe de polarisation anodique de l'électrode d'aluminium. L'évolution rapide du courant traduit une propagation des piqûres et on peut supposer qu'un processus sous contrôle de transfert de charge a lieu.

Il faut noter que le facteur le plus important pour l'usage de l'aluminium dans les milieux aqueux est que le film d'oxyde est irréversiblement formé. L'addition d'éléments d'alliage peut modifier la structure du film passif en introduisant plus de défauts. De ce fait, on peut empêcher la formation d'un film d'oxyde adhérent et protecteur sur la surface d'alliage. Autrement dit, on obtient une surface active où un processus de dissolution uniforme peut avoir lieu. C'est-à-dire, le matériau peut alors jouer le rôle d'une anode sacrificielle en évitant la passivation.

Des nombreux travaux rapportent l'addition de Sn [18,19, 26], de Zn [11,22, 29] de Ga [25, 27,33] en petite proportions en tant qu'éléments d'alliage activateurs. Le Zn, assure une dissolution uniforme de l'alliage et évite la polarisation. Il a un effet de la propagation et de repassivation des piqûres métastables des alliages Al5%Zn. La proportion de Zn dans l'alliage joue un rôle prépondérant sur l'activité de l'alliage. On rapporte en effet que pour un alliage Al5%Zn [11,29], on obtient une activité élevée de l'alliage sans phénomène de piqûration à la surface. Par ailleurs [11], cette proportion de 5% de Zn constitue une valeur optimale qui mène à l'amélioration des propriétés métallurgiques et électrochimiques [32,21] de l'alliage avec la formation d'une phase, α , ainsi qu'un début de formation de la phase β . Cet aspect a été mis en évidence et discuté dans la première partie de ce chapitre.

L'augmentation de la capacité du film passif se rapporte généralement à la diminution de son épaisseur [28]. La différence de capacité observée (Tableau IV.9) entre Al et Al5%Zn suggère que la présence de Zn dans l'alliage produit un oxyde plus défectueux, avec une conductivité plus élevée, qui permettrait l'incorporation des ions Cl^- , dans le film d'oxyde. Par conséquent, le film

devient soluble et sa rupture intervient. Cet élément peut également augmenter la vitesse de dissolution du métal en augmentant la quantité d'ions libres du métal dans la solution à l'intérieur de la crevasse formée par la piqûre. La diffusion des ions Cl^- vers l'intérieur entraîne l'évacuation des cations métalliques vers l'extérieur.

Les diagrammes d'impédance présentés sur la figure IV.16 sont caractéristiques des alliages AlZn [23,29]. L'aspect de la boucle inductive basses fréquences pourrait être attribué à la formation d'intermédiaires lorsque l'alliage subit une dissolution active [29]. Cette boucle inductive peut indiquer une faible homogénéité du film passif traduisant vraisemblablement une structure poreuse avec un processus d'adsorption dont le résultat est la corrosion par piqûre donc la dissolution de l'oxyde [17,20].

L'ajout de Sn se traduit par une activation électrochimique de l'alliage en raison de la modification chimique du film [31]. Les diagrammes d'impédance, relatifs aux alliages AlZnSn, reportés sur la figure IV.16, présentent une boucle capacitive hautes fréquences relative au transfert de charge et une boucle inductive aux basses fréquences qui pourraient être attribuées à la formation d'intermédiaires et au processus de relaxation d'adsorption d'ions H^+ et Cl^- ce qui favorise une dissolution active du matériau.

Ces alliages ont montré une tendance à la corrosion par piqûre progressive illustrée par l'aspect de la queue de Warburg aux basses fréquences [29]. Cette situation se produit lorsque le phénomène de diffusion gouverne le processus. Ce qui peut s'expliquer par la présence d'une couche poreuse à l'entrée de la piqûre qui empêcherait la diffusion des ions agressifs.

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents révèlent que l'ajout de Sn dans l'alliage Al5%Zn se traduit par une distribution sous forme de particules isolées formant une phase (phase-Sn) dans la solution solide α -Al. De ce fait, des cellules galvaniques se forment où les phases riches en Sn jouent le rôle d'anode [13]. En effet, lorsque cet alliage est en contact d'une solution chlorurée, l'étape initiale est la dissolution préférentielle de phase de ségrégation (phase Sn), suivie d'une redéposition d'ions activateurs sur la surface d'alliage qui deviennent à leur tour de nouveaux sites actifs, provoquant plus de défauts dans le film d'oxyde menant à sa dissolution (figure IV. 17).

L'augmentation de la proportion de Sn dans l'alliage se traduit par une augmentation de la vitesse de corrosion (Tableau IV.9). L'alliage Al5%Zn0.4%Sn se caractérise par la meilleure dissolution dans les différentes conditions de mesure réalisées dans cette étude. La structure en grains fins obtenue (figure IV. 1) peut justifier ces observations.

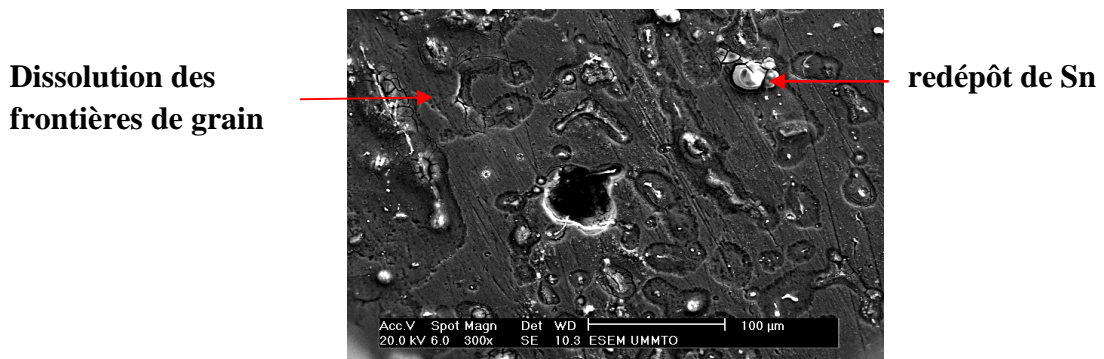


Figure IV. 17 Image MEB de l'alliage Al5%Zn0.1%Sn après 24h d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids.

IV. 2. 5. Essais de couplage galvanique des matériaux élaborés avec l'acier ordinaire

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats obtenus lors des essais de couplage galvanique réalisés entre l'aluminium et ses alliages et une électrode d'acier au carbone. L'évolution temporelle du potentiel galvanique (E_g) et celle du courant galvanique (I_g) ont été enregistrées. L'observation des surfaces, au microscope électronique à balayage, après le couplage électrique des électrodes sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV. 2. 5. 1. Couplage galvanique des matériaux durant deux jours

IV. 2. 5. 1. 1. Mesures du potentiel et courant de couplage

La figure IV.18 présente la variation temporelle du potentiel galvanique de l'aluminium et ses alliages dans une solution de NaCl à 3% en poids, lorsqu'ils sont reliés électriquement à l'acier pour une durée d'immersion de 48 heures. Les grandeurs électriques relevées sont reportées dans le tableau IV.10.

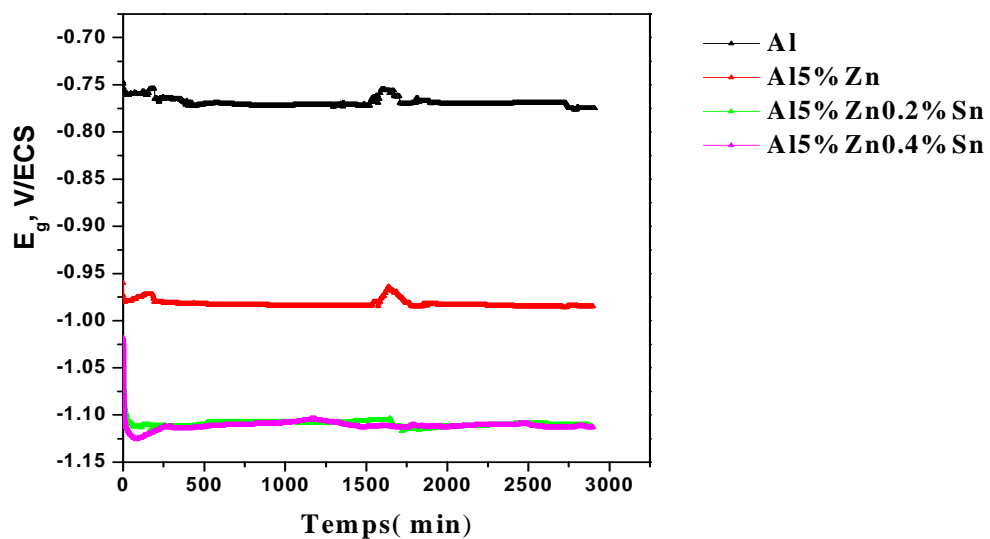


Figure IV. 18 Courbes $E_g = f(t)$ de Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.2%Sn et Al5%Zn0.4%Sn dans NaCl à 3%.

En tant qu'anode du couple galvanique, l'électrode d'aluminium (Al) présente un potentiel galvanique $E_g = -0.775\text{V/ECS}$. L'anode et la cathode sont polarisées cathodiquement de 81mV et anodiquement de 125 mV. L'anode Al5%Zn présente un potentiel galvanique de $E_g = -0.975\text{V/ECS}$. Cette dernière est polarisée cathodiquement de 21mV et anodiquement de 325 mV. En revanche, les alliages contenant Sn, présentent des valeurs proches. Ainsi, pour l'alliage Al5%Zn0.2%Sn le potentiel galvanique relevé, $E_g = -1.111\text{V/ECS}$, on note une polarisation cathodique et anodique de 16 et 460mV respectivement. Avec 0.4% de Sn, l'alliage Al5%Zn0.4%Sn présente un potentiel galvanique $E_g = -1.113\text{V/ECS}$, soit une polarisation cathodique de 17mV et anodique de 463 mV. Ainsi on note la faible polarisation des anodes AlZnSn qui a pour conséquence la production d'une réaction anodique et cathodique à vitesse non négligeable à leur surface.

On sait par ailleurs que pour qu'une anode soit efficace, il faut que la différence de potentiel entre elle et le métal qu'elle doit protéger soit d'au moins 100 à 200 mV. Partant de cette règle, les résultats reportés dans le tableau IV.10 indiquent clairement que les alliages contenant Sn remplissent cette condition.

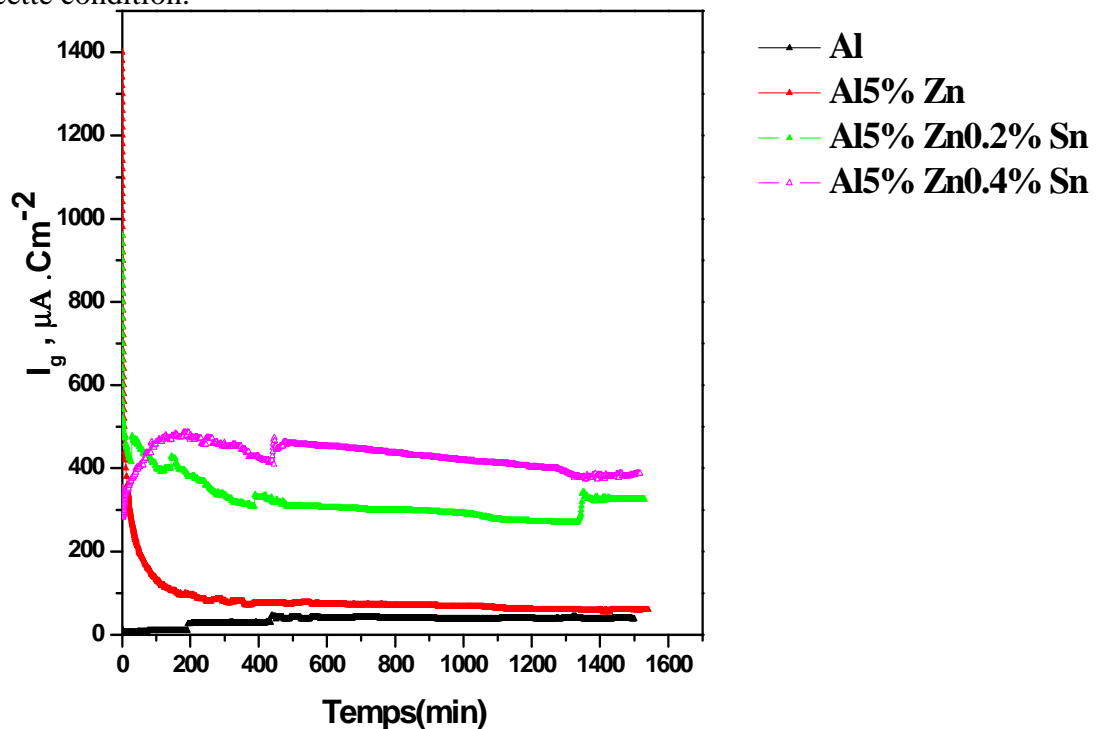


Figure IV. 19 Evaluation temporelle du courant galvanique des anodes Al, Al5%Zn, Al5%Zn 0.2%Sn, Al5%Zn0.4%Sn couplées durant 48 heures à l'acier dans une solution à 3% NaCl.

La figure IV.19 présente la variation temporelle du courant galvanique de l'aluminium et ses alliages dans une solution à 3% de NaCl. Les mesures relevées après 48 heures de couplage électrique avec l'acier au carbone sont reportées dans le tableau IV.10.

Si on observe I_g du couple Al-acier, on note une faible variation après 48 heures de couplage électrique ; I_g se stabilise à $38 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Pour le couple Al5%Zn-acier, on note, figure IV.19, l'évolution rapide de I_g vers des valeurs faibles durant les 200 premières minutes du couplage électrique. Après 48 heures de cour circuit, on note une valeur de $60 \mu\text{A.cm}^{-2}$. En ce qui concerne les couples AlZnSn-acier, on enregistre des courants de couplages, I_g , plus importants. La résistance de polarisation calculée selon la relation suivante : $R_p = \frac{|E_{corr} - E_g|}{I_g}$ va dans le même sens. On note, en effet, que les résistances de polarisation, Tableau IV.10, déduites varient dans l'ordre suivant : $R_p(\text{Al}) > R_p(\text{Al5\%Zn}) > R_p(\text{Al5\%Zn0.2\%Sn}) > R_p(\text{Al5\%Zn0.4\%Sn})$.

Tableau IV. 10 Paramètres cinétiques des électrodes Al, Al5%Zn, Al5%Zn0.2%Sn et

Al5%Zn0.4%Sn couplées à l'acier dans une solution à 3% en poids de NaCl.

Durée du couplage: 48 heures. (*) : $\Delta E = |E_{corr}(\text{Anode}) - E_{corr}(\text{Cathode})|$. (**): Cathode.

<i>Electrodes</i>	E_{corr} (V/ ECS)	ΔE_{corr} (*) (V/ ECS)	E_g (V/ ECS)	I_g $\mu\text{A.cm}^{-2}$	R_p $\Omega.\text{Cm}^2$
<i>Al</i>	-0.856	0.206	-0.775	38	$2.132 \cdot 10^3$
<i>Al5%Zn</i>	-0.996	0.346	-0.975	60	350
<i>Al5%Zn0.2%Sn</i>	-1.127	0.477	-1.111	324	49.383
<i>Al5%Zn0.4%Sn</i>	-1.130	0.480	-1.113	400	42.05
<i>Acier (**)</i>	-0.65	---	---	---	---

IV. 2. 5. 2 Couplage galvanique des matériaux durant deux mois

L'aluminium et les alliages élaborés (Al5%Zn et Al5%Zn0.4%Sn) sont immergés, avec et sans couplage électrique à l'acier, pendant 2 mois, dans la solution de NaCl à 3% en poids. Des mesures de potentiel galvanique ainsi que des analyses de surface ont été enregistrées dans ces conditions.

IV. 2. 5. 2. 1. Mesure du potentiel galvanique (E_g)

La figure IV.20 présente la variation temporelle du potentiel galvanique enregistré lors du couplage de l'aluminium et ses alliages avec l'acier au carbone dans une solution à 3% en poids de NaCl. Si on observe la courbe relative à l'aluminium, on note une évolution du potentiel galvanique avec des fluctuations caractérisant un phénomène de piqûration. Le potentiel galvanique est très proche du potentiel de corrosion ; le processus de corrosion se développe aussi sur l'acier. Pour les alliages Al5%Zn et Al5%Zn0.4%Sn, on observe sur cette figure, une évolution de E_g pendant une certaine durée, après quoi on observe une valeur de E_g stationnaire tout en restant dans le domaine actif. Al5%Zn0.4%Sn présente un potentiel galvanique, $E_g = -1.027\text{V/ECS}$, le plus électronégatif avec une polarisation cathodique de 103 mV et anodique de 377 mV.

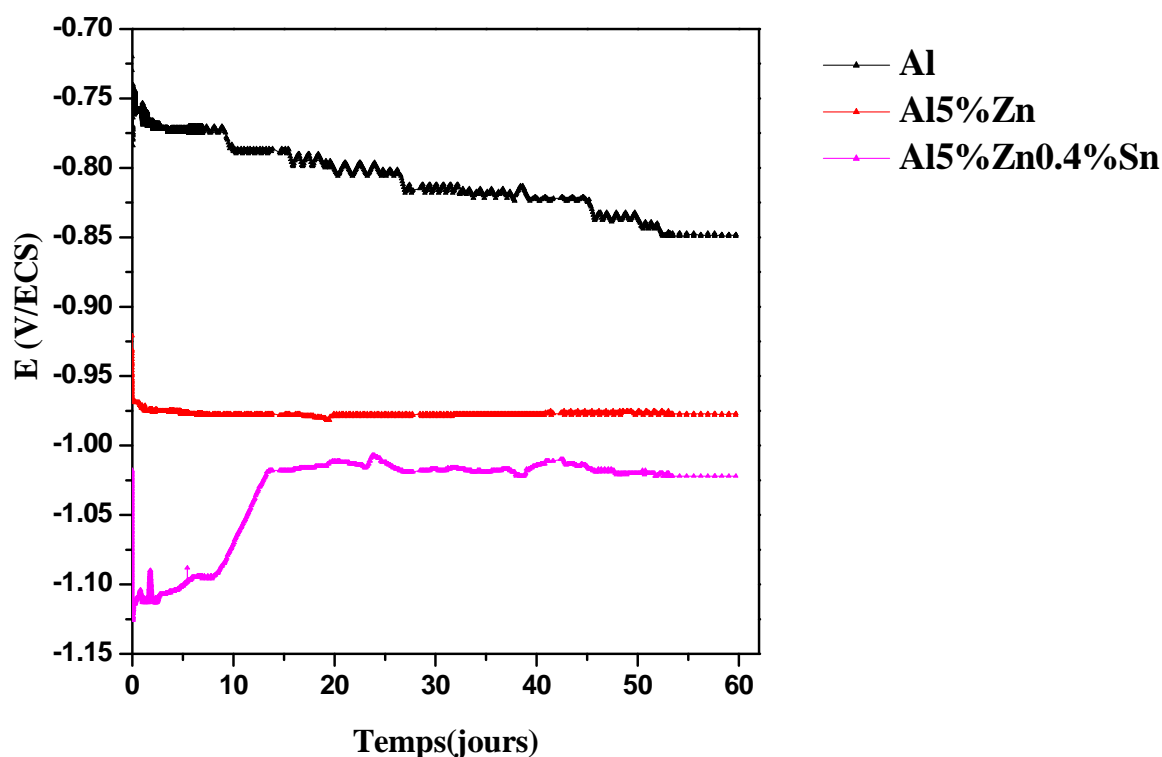


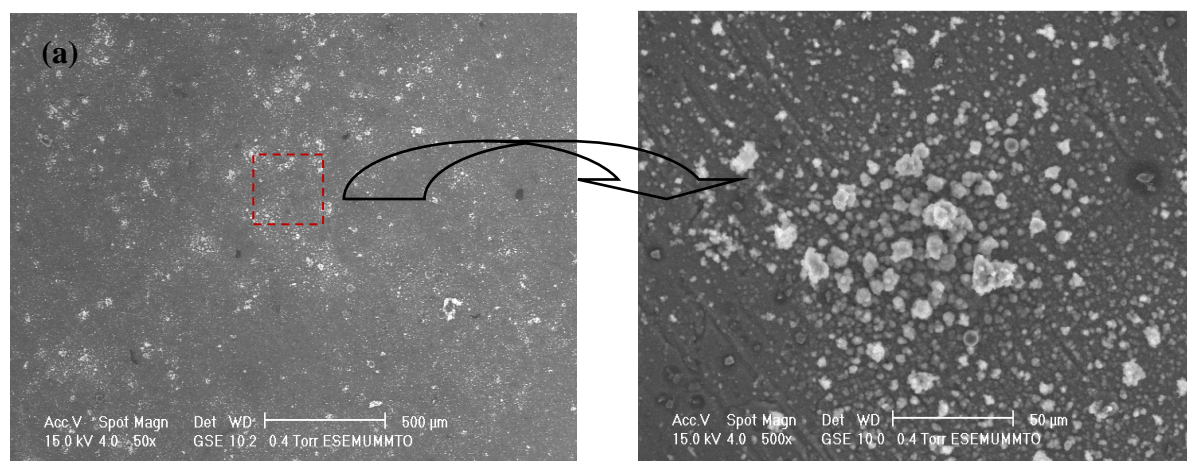
Figure IV. 20 Variation du potentiel galvanique de Al, Al5%Zn et Al5%Zn0.4%Sn couplées durant 2 mois à l'acier dans une solution à 3% en poids de NaCl.

Tableau IV. 11 Evolution de E_{corr} et E_g de Al, Al5%Zn et Al5%Zn0.4%Sn couplées à l'acier dans une solution à 3% NaCl durant 2 mois.

<i>Electrodes</i>	E_{corr} (V/ ECS)	ΔE_{corr} (V/ ECS)	E_g (V/ ECS)
<i>Al</i>	-0.856	0.206	-0.840
<i>Al5%Zn</i>	-0.996	0.346	-0.977
<i>Al5%Zn0.4%Sn</i>	-1.130	0.480	-1.027
<i>Acier</i>	-0.65	---	---

IV. 2. 5. 2. 2. Analyse de surface des électrodes après 2 mois d'immersion dans NaCl

La figure IV.21 présente les états de surface des électrodes étudiées après deux mois d'immersion dans la solution de NaCl à 3% en poids. L'observation par microscopie électronique à balayage révèle pour l'aluminium, image (a), une corrosion localisée de la surface. Pour l'alliage Al5%Zn, on note, image (b), une accumulation plus importante de produits de corrosion à sa surface formant un film épais (image agrandie). Quant à l'alliage Al5%Zn0.4%Sn, le phénomène de corrosion est plus important, image (c). L'agrandissement d'une plage révèle une épaisseur importante du film non adhérent présent à sa surface.



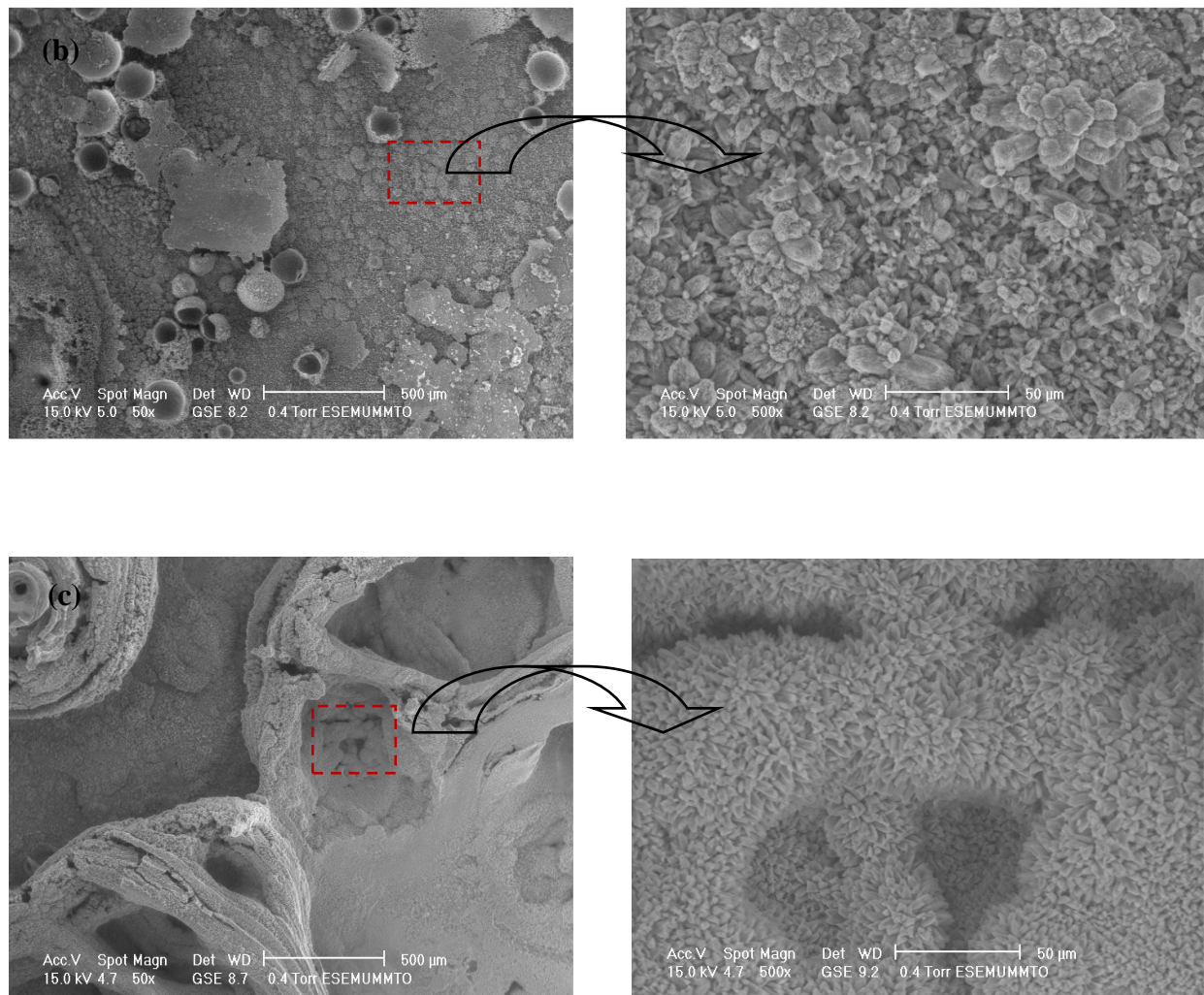


Figure IV. 21 Image MEB de l'aluminium et ses alliages après 2 mois d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids : (a) Al, (b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.4 %Sn.

IV. 2. 5. 2. 3. Analyse de surface après 2 mois de couplage électrique avec l'acier

La figure IV.22 présente les observations au MEB des électrodes après deux mois de couplage à l'acier dans une solution de NaCl à 3% en poids. La surface de l'aluminium présente l'aspect d'une corrosion localisée, image (a). L'agrandissement d'une région de sa surface montre un film compact qui présente des fissures légères. L'alliage Al5%Zn montre, image (b), une corrosion plus importante. Les produits de corrosion forment un film épais et très poreux. L'image agrandie révèle que le film n'est pas compact, ce qui facilite la diffusion des ions Cl⁻ à travers engendrant une augmentation de la vitesse de corrosion. Comparativement à Al5%Zn, l'alliage Al5%Zn0.4%Sn montre un film très épais, image (c). On observe, en effet, une corrosion plus importante dont les produits finissent par se détacher de la surface, image agrandie. On note, sur cet agrandissement, la

présence d'importantes fissures, ce qui induira une incorporation ou une diffusion plus importante et plus facile des ions chlorure. Autrement dit, une augmentation de la vitesse de dissolution du matériau.

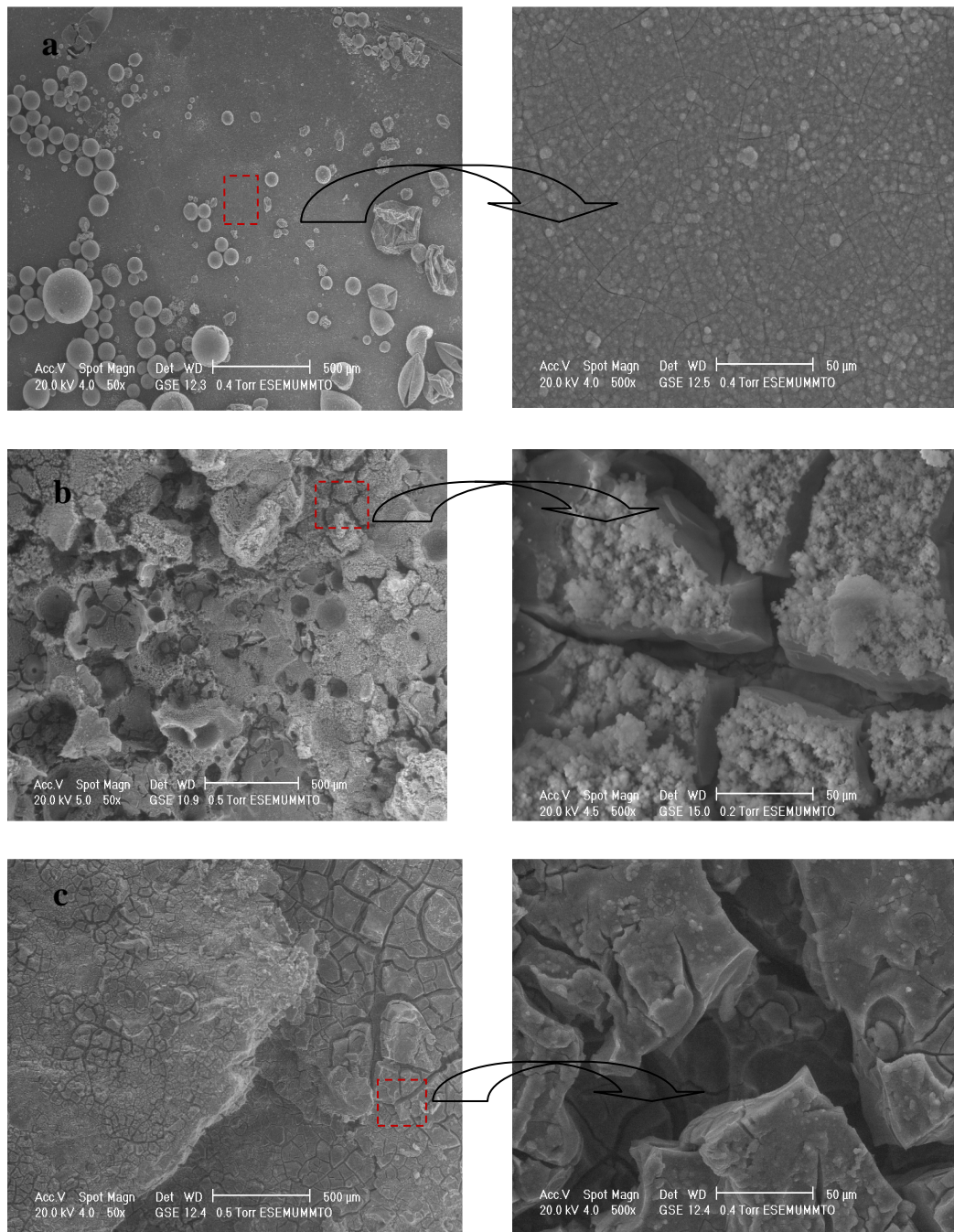


Figure IV. 22 Image MEB de Al et ses alliages après 2 mois de couplage à l'acier dans une solution de NaCl à 3% en poids : (a) Al, (b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.4%Sn.

Les électrodes ayant subi le test électrochimique durant 2 mois dans la solution de NaCl sont minutieusement nettoyées de manière à enlever les produits de corrosion accrochés à la surface. La figure IV.23 présente l'aspect des surfaces débarrassées des produits de corrosion. Ainsi, pour l'électrode d'aluminium, on peut remarquer, image (a) les piqûres très localisées et très profondes pour certaines caractérisant l'agressivité des ions chlorure. L'alliage Al5%Zn, montre en revanche, image (b), un phénomène de dissolution uniforme localisé. L'image agrandie d'une région montre la dégradation de cette dernière. Pour l'alliage Al5%Zn0.4%Sn on observe, image (c), une dissolution plus importante et plus uniforme de toute sa surface. L'agrandissement d'une région montre la dégradation très importante de la surface de l'alliage.

La figure IV.24 présente les observations optiques de l'état de surface de l'acier qui a joué le rôle de cathode dans le couplage galvanique avec les différents matériaux élaborés. On observe, photo (a), une corrosion généralisée sévère de l'acier lorsqu'il est relié électriquement à l'électrode d'aluminium. Lorsqu'il est couplé avec l'électrode Al5%Zn, on note photo (b), un film de produit de corrosion indiquant une corrosion légère de la surface de l'acier. En revanche, lorsque l'acier est couplé à l'alliage Al5%Zn0.4%Sn, la photo (c) montre une surface brillante ; on ne note pas de phénomène de corrosion à la surface.

Si maintenant on observe les matériaux d'anode, après les deux mois de couplage électrique (figure IV. 25). On note, pour l'aluminium, la présence d'un film de rouille dû à la réduction des ions de fer à sa surface issus de la dissolution active de l'électrode d'acier. Pour Al5%Zn, on peut noter la présence d'un film de sel à sa surface. Ce dernier est plus épais et moins compact à la surface de l'anode d'Al5%Zn0.4%Sn.

Il ressort de ces résultats que l'alliage Al5%Zn0.4%Sn peut constituer un matériau d'électrode susceptible d'être utilisé comme une anode sacrificielle pour la protection de l'acier immergé. Il faut au préalable effectuer quelques analyses supplémentaires en terme de tests électrochimiques (rendement, courant galvanique sur une période un peu plus longue de manière à dimensionner le matériau d'anode).

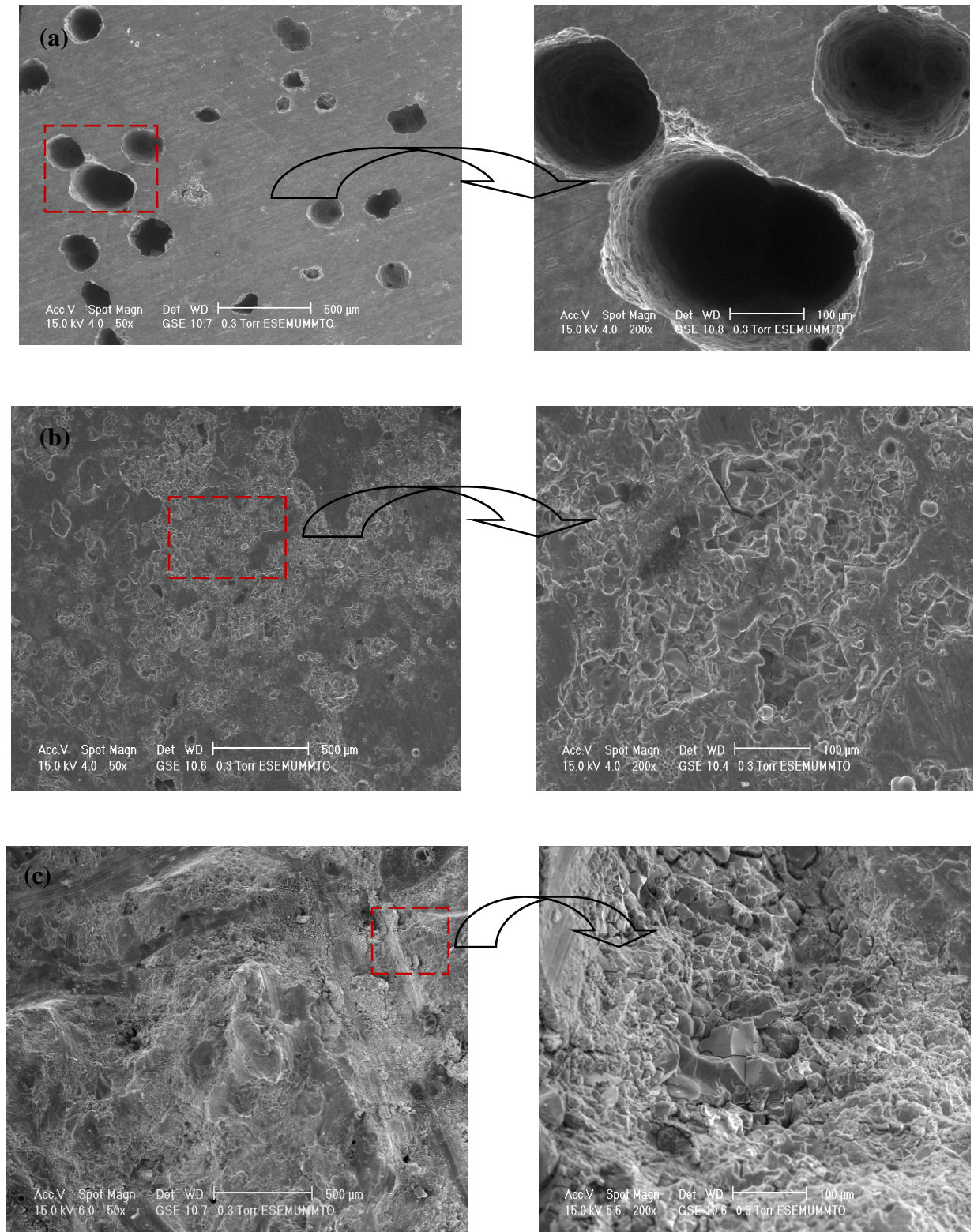


Figure IV. 23 Image MEB d'aluminium et ses alliages après 2 mois de couplage à l'acier dans une solution de NaCl à 3% en poids nettoyés des produits de corrosion : (a) Al, (b) Al5%Zn, (c) Al5%Zn0.4%Sn.



Figure IV. 24 Photographies des électrodes d'acier (cathodes) après essais de couplage galvanique dans la solution de NaCl à 3% en poids.



Figure. IV. 25 Photographies de l'anode d'aluminium et ses alliages après 2 mois de couplage à l'acier dans une solution à 3% de NaCl.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons testé différents alliages à base d'aluminium (AlZn, AlZnSn) dans une solution à 3% en poids de NaCl comme anodes pour la protection cathodique. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les méthodes électrochimiques utilisées, à savoir : la potentiométrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus réactionnel à l'interface électrode/électrolyte.

Les résultats présentés dans cette étude indiquent que l'addition de Zn et Sn à l'aluminium a conduit à des alliages actifs. L'activation est mise en évidence par le décalage du potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration vers des valeurs plus électronégatives en plus d'une sensible réduction du domaine passif.

L'analyse de la variation temporelle du potentiel de corrosion libre des différents alliages testés montrent que les alliages de (AlZnSn) atteignent un potentiel assez électronégatif, plus électronégatif que Al5%Zn qui atteint un état de stabilisation rapide contrairement à Al pur, qui présente plusieurs fluctuations. Celles-ci sont vraisemblablement dues à des ruptures localisées de la couche passive naturellement formée.

Les mesures d'impédance électrochimiques mettent en évidence l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'activation de corrosion des alliages d'aluminium. Les diagrammes enregistrés révèlent une résistance de transfert de charge la plus faible pour la vitesse de rotation de 1000 tours.min⁻¹, pour tous les alliages étudiés.

Le classement des résistance de transfert de charge: $R_t(\text{Al5\%Zn}_x\%\text{Sn}) < R_t(\text{Al5\%Zn}) < R_t(\text{Al pur})$ est en accord avec la formation d'une couche poreuse à la surface. Ce qui nous permet de dire que la présence de Sn dans l'alliage Al5%Zn, a augmenté l'activité de l'aluminium. En effet, l'augmentation des défauts microstructuraux dans le film passif accélère le phénomène de piqûration et par conséquent une rupture de la couche passive.

Des analyses de surface, révèlent le Zinc, est principalement distribué dans la matrice sous forme de solution solide du type α -Al. En revanche, Sn, est principalement distribué sous forme de particules isolées de seconde phase, et sont peu dissous dans la solution solide α -Al. On a constaté également la dissolution préférentielle des phases de ségrégation-Sn dans les alliages Al5%Zn_x%Sn lors de l'étude électrochimique. On a expliqué ceci par la formation d'une cellule galvanique dans ces alliages où la phase de ségrégation-Sn est l'anode et la matrice α -Al est la cathode.

L'activité des anodes Al5%Zn_x%Sn augmente avec l'augmentation du % en poids de Sn. A partir des mesures d'impédance, on a constaté que la plus faible résistance de transfert de charge est

donnée par l'anode au plus grand contenu en étain c'est-à-dire Al5%Zn0.4%Sn: R_t (Al5%Zn0.4%Sn) < R_t (Al5%Zn0.2%Sn) < R_t (Al5%Zn0.1%Sn).

L'addition de 0.4% en poids de Sn donne une corrosion uniforme de l'alliage Al5%Zn0.4%Sn due à la phase de ségrégation-Sn présente aux joints de grains et à la structure de grains fin observée à sa surface.

L'activité importante des anodes Al5%Znx%Sn est due également à la redéposition des ions activateurs Sn, issus de la dissolution des anodes, à leur surface ce qui induit des nouveaux sites actifs qui mènent à une réactivation des anodes en provoquant plus de défauts dans le film d'oxyde, et ainsi une plus grande dissolution des anodes.

Perspectives :

Amélioration des propriétés physico-chimique des anodes.

Elaboration d'autres générations d'anodes.

Références bibliographiques

- [1] J. Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du Minerai au Matériau*, Ed.Masson, 1998.
- [2] C .Vargel, *Corrosion de l'Aluminium*, Ed. Dunod, 1999.
- [3] J. Drápala, A. Kroupa, B. Smetana, R. Burkovič, S. Lasek, J. Musiol. 19. – 21. 5. 2008, Hradec nad Moravicí.
- [4] S. Payan, Thèse de doctorat de L'Université Bordeaux I, France (2001).
- [5] M. Reboul, *Techniques de l'Ingénieur, Corrosion des Alliages d'Aluminium*. Cor325.
- [6] F.Dabosi, G.Beranger, B.Baroux, *Corrosion Localisée*. Les Editions de Physique 1994.
- [7] L. L. Shreir; R A Jarman & G T Burstein, *Corrosion, Vol. 2, Corrosion Control*, Third Edition.1994.
- [8] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M.Wery. *Prévention et Lute Contre la Corrosion*. 2004, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, CH-1015 Lausanne.
- [9] C.Rochaix, *Électrochimie,Thermodynamique et Cinétique*, Ed. Nathan Paris 1996.
- [10] S. Helali, Thèse de doctorat, L'école Centrale de Lyon Electronique Electrotechnique et Automatique (EEA), 2005.
- [11] D.R. Salinas, S.G. Garcia and J.B. Bessone. *J. of Appl. Electrochem.* 29, (1999) 1063.
- [12] S.-I. Pyun, W.-J. Lee. *Corr. Sci.* 43 (2001) 353.
- [13]G. T. Qi, Y. B. Qiu, Y. N. Zhao and Q. Z. Cai, *Mater. and Corr.* 60,3 (2009).
- [14] Jingling Ma, Jiuba Wen, *Corr. Sci.* 51 (2009) 2115.
- [15] H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin, *J. of Appli. Electrochem.* 29: 601-609, 1999.
- [16] A.C.M. Brett, *Corr. Sci.* 33 (1992) 203.
- [17] J. B. Bessone, D. R. Salinas,C. E. Mayer ,M. Ebert and W. J. Lorenz. *Electrochim. Acta*, 37, 12 (1992) 2283.
- [18] S. Gudié, I. Smoljko, M. Kliskié. *Mater. Chem. and Phys.* 121 (2010) 561.
- [19] S. Gudié , J. Radosevié , I. Smoljko, M. Kliskié. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5624
- [20] Ehteram A. Noor . *Mater. Chem. and Phys.* 114 (2009) 533.
- [21] A.G. Munoz, S.B. Saidman, J.B. Bessone. *Corr. Sci.* 44 (2002) 2171.
- [22] Mohammed A. Amina , Sayed S. Abd El-Rehim , Essam E.F. El-Sherbini, Selim R. Mahmoud, Mohsen N. Abbas, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4288.
- [23] A. Venugopal, V.S. Raja, *Corr. Sci.* 39 (1997) 2053.
- [24] Z. Szklarska-Smialowska. *Corr. Sci.* 41 (1999) 1743.
- [25] D. O. Flamini . S. B. Saidman. *J of Appl. Electrochem* 38 (2008) 663.

- [26] M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4167.
- [27] E. Aragon, L. Cazenave-Vergez, E. Lanza, A. Giroud, A. Sebaoun *Brit Corr. J* 32 (1997) 263.
- [28] C. Bataillon, S. Brunet, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 455.
- [29] S.M.A. Shibli, Sony George. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7510–7515.
- [30] A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola. *Intermetallics* 8 (2000) 305-312.
- [31] H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin. *Corr. Sci.* 43 (2001) 655.
- [32] A.G. Munoz, S.B. Saidman and J.B. Bessone. *Latin American Research*.33, (2003) 275
- [33] A. Višekruna, J. Radošević, S. Slavica Matesić, N. Krnić. *J. of Appl. Electrochem.*40 (2010) 621.

