



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94402419.9**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C23F 13/14, C23F 13/18,
C22C 21/00**

㉔ Date de dépôt : **27.10.94**

③① Priorité : **29.10.93 FR 9312916**

④③ Date de publication de la demande :
03.05.95 Bulletin 95/18

⑧④ Etats contractants désignés :
DE ES GB IT NL SE

⑦① Demandeur : **ETAT-FRANCAIS représenté par
le DELEGUE GENERAL POUR L'ARMEMENT
26, Boulevard Victor
F-00460 Armées (FR)**

⑦② Inventeur : **Le Guyader, Hervé
14, rue de la Mierrerie
F-50110 Tourlaville (FR)**

⑤④ **Anode consommable de protection cathodique en alliage à base d'aluminium.**

⑤⑦ L'invention concerne une anode consommable pour la protection cathodique des aciers et alliages sensibles à la corrosion en eau de mer fonctionnant dans un domaine de potentiel électrochimique en eau de mer de -870 mV à -700 mV par référence au potentiel d'une électrode au calomel saturé, constituée en un alliage à base d'aluminium comprenant un pourcentage de gallium de 0,03 à 0,20 % et/ou un pourcentage de cadmium de 0,03 à 0,20 %

La présente invention concerne une anode réactive ou consommable constituée dans un alliage à base d'aluminium pour la protection cathodique en eau de mer du fer, des aciers et alliages sensibles à la corrosion et à la fragilisation par l'hydrogène.

Il est d'usage de considérer que la corrosion est négligeable pour une concentration en fer inférieure ou égale à 10^{-6} mole/litre, soit un potentiel d'électrode inférieur ou égal à - 850 mV par référence au potentiel d'une électrode au calomel saturé (ECS). Le domaine de potentiel rencontré pour la protection cathodique des navires en eau de mer et des structures off shore est compris entre - 850 mV et - 1100 mV.

A ces potentiels, l'utilisation d'anodes réactives de protection connues protège totalement l'acier contre la corrosion généralisée et la corrosion par couplage galvanique qui peuvent se produire en eau de mer. Mais la réduction de l'eau désaérée entraîne à la surface de l'acier ainsi protégé un dégagement d'hydrogène, qui peut entraîner une corrosion supplémentaire. Il est en effet connu que l'hydrogène fragilise certains aciers à haute limite d'élasticité et leurs soudures ainsi que les alliages de titane et que la sensibilité à la corrosion sous contrainte due à l'hydrogène décroît fortement à des potentiels supérieurs à - 800 mV.

Les performances et les caractéristiques électrochimiques d'une telle anode qui sont principalement le potentiel électrochimique à débit nul, le courant débité par unité de surface à un potentiel donné, le rendement électrochimique, l'énergie massique ou quantité de courant débité par unité de masse d'anode dissoute en Ampère-heure par kilogramme, sont déterminées par l'alliage dont l'anode réactive est constituée.

On connaît déjà des alliages d'aluminium et de zinc pour la confection d'anodes de protection d'une structure métallique en contact avec un milieu électrolytique agressif. Le brevet FR 2 377 455 décrit des compositions d'alliages comprenant des pourcentages en poids d'aluminium ou de zinc de 8 à 40 %, le reste étant constitué de zinc ou d'aluminium. Concernant les alliages à base d'aluminium comportant une addition de zinc, ils présentent des impuretés de fer, silicium, cuivre et doivent avoir une pureté au moins égale à 99, 80%. Des stabilisateurs de potentiel d'électrode, tels que mercure, indium, manganèse, titane peuvent être ajoutés.

Le brevet FR 2 449 730 divulgue une composition d'alliage protecteur à base d'aluminium contenant du gallium dans les proportions de 0,005 à 3,5% en poids et du magnésium dans les proportions de 0,1 à 1% en poids, et présentant de bonnes propriétés électrochimiques.

On connaît aussi un alliage d'aluminium de protection marine contenant 0,04% en poids de mercure et de 2 à 4,5% en poids de zinc, avec des impuretés de fer, silicium, titane, ayant une énergie massique

élevée de 2790 Ampère-heure par kilogramme. Cet alliage est efficace à un potentiel inférieur à - 1045 mV/ECS, avec une densité de courant de 1,5 mA/cm².

On connaît aussi un alliage d'aluminium de protection marine comprenant 0,02% en poids d'indium et 5% en poids de zinc, d'énergie massique moindre que le précédent.

Le brevet FR 2 616 806 décrit une composition d'alliage à base d'aluminium contenant des pourcentages en poids en indium de 0,005 à 0,05, en zinc de 0,05 à 8, en gallium de 0,003 à 0,05, en manganèse de 0,01 à 0,3, en fer de 0,03 à 0,3 et en magnésium de 0,02 à 2 et en silicium de 0,03 à 0,4.

Ces différentes compositions d'alliages connues sont efficaces contre la corrosion généralisée et la corrosion par couplage galvanique dans le domaine de potentiel électronégatif relativement bas de - 1000 à - 1100 mV mais ne protègent pas de la corrosion sous contraintes par fragilisation par l'hydrogène, qui ne peut être évitée qu'à des potentiels supérieurs à - 800 mV. Les aciers ne sont donc pas totalement protégés de la corrosion à des potentiels d'électrode inférieurs à - 860 mV/ECS par des anodes réactives ayant des compositions d'alliages à base d'aluminium connues.

Le but de l'invention est donc de proposer une anode réactive ou consommable pour la protection cathodique, confectionnée dans une certaine composition d'alliage à base d'aluminium et capable de fonctionner dans une gamme de potentiel limitée de - 870 mV à - 700 mV par référence au potentiel d'une électrode au calomel saturé, qui correspond au domaine dans lequel la fragilisation par l'hydrogène des aciers et des alliages à haute limite d'élasticité est faible.

Les anodes réactives selon l'invention permettent de protéger correctement de la corrosion généralisée et de la corrosion par couplage galvanique des aciers moyennement alliés, notamment avec l'élément nickel, dans le domaine de potentiel cathodique compris dans la plage de - 870 mV à - 700 mV/ECS, différent du domaine habituel de - 850 mV à - 1100 mV/ECS. Dans ce domaine de protection, la cinétique de dégagement d'hydrogène est réduite notablement. L'invention a donc pour objet une anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle est constituée en un alliage à base d'aluminium coulé sur un support de fixation et conduction électrique en acier, l'alliage à base d'aluminium comprenant la composition suivante indiquée en pourcentage en poids :

Gallium ou Cadmium	0,03 à 0,20%
Manganèse	0,15% max
Fer	0,15% max
Silicium	0,15% max
Zinc	0,15% max
Indium	0,007% max
Mercure	0,007% max
Magnésium	0,10% max
Titane	0,02% max
Divers	0,01% max
Aluminium	le reste,

et fonctionnant dans un domaine de potentiel électrochimique en eau de mer de - 870 mV à - 700 mV par référence au potentiel d'une électrode au calomel saturé.

Le pourcentage en poids de gallium est de préférence égal à 0,1%.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la composition d'alliage à base d'aluminium comprend du cadmium dans une plage de valeurs de 0,03 à 0,20% en poids en remplacement du gallium.

Le pourcentage en poids de cadmium est de préférence égal à 0,1%.

Dans une autre variante de réalisation de l'invention, la composition d'alliage à base d'aluminium comprend du cadmium dans une plage de valeurs de 0,03 à 0,20% en poids en addition à la composition d'alliage comprenant déjà du gallium dans la plage de 0,03 à 0,20% en poids.

L'anode de protection cathodique selon l'invention peut comporter au moins une lamelle de calage en acier pour la régulation du potentiel d'anode à faible débit.

L'anode de protection cathodique est caractérisée en ce que le rapport de superficie entre la partie en alliage à base d'aluminium et la ou les lamelles est inférieur à 5, de préférence égal à 1,5.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description suivante, en référence au dessin unique annexé et aux exemples suivants.

La figure 1 est une vue en coupe d'une anode réactive selon l'invention.

L'anode réactive de protection cathodique comprend une partie cylindrique 2 en alliage à base d'aluminium ayant les propriétés électrochimiques visées pour la protection, coulée sur une âme 3 ou support de fixation et de conduction électrique et une ou plusieurs lamelles 1 de calage en acier. Les lamelles servent de régulateurs de potentiel d'anode à faible

débit, car les alliages d'aluminium présentent un potentiel instable à faible débit.

L'alliage d'aluminium selon l'invention a une teneur en gallium pouvant varier de 0,03 à 0,20% en poids et de façon préférée égale à 0,1%. Les teneurs en manganèse, fer, zinc, silicium sont au maximum de 0,15% en poids, celles d'indium et mercure au maximum de 0,007% en poids, celle de magnésium au maximum de 0,10% en poids, celle de titane au maximum de 0,02% en poids. L'aluminium de base a une pureté au moins égale à 99,80% en poids.

L'activation de cet alliage est due au gallium, selon un mécanisme de dissolution anodique du gallium en solution solide, puis de précipitation du métal finement divisé à la surface de l'aluminium. Le gallium, tout en favorisant l'activation uniforme de la surface d'anode, aide au maintien d'un potentiel d'anode constant.

L'addition de titane sous forme de Tiβ permet de maîtriser la granulométrie dans la plage souhaitée.

Une autre composition d'alliage selon l'invention comprend une teneur de 0,03% à 0,20% en poids de cadmium et de façon préférée égale à 0,10%, en remplacement du gallium ou en addition à la composition comprenant déjà du gallium.

Le rapport de superficie entre la partie 2 en alliage d'aluminium et la ou les lamelles 1 est inférieur à 5, de préférence égal à 1,5 pour une protection optimale.

EXEMPLE 1

On a testé un alliage coulé en une anode selon l'invention comprenant les pourcentages en poids suivants :

Gallium	0,102%
Fer	0,046%
Silicium	0,035%
Zinc	0,065%
Titane	0,02% max
Manganèse	< 0,15%
Autres	< 0,01%
Aluminium	le reste.

Le potentiel au repos dans l'eau de mer est de - 850 mV +/- 50 mV/ECS.

Le potentiel anodique mesuré avec une densité de courant de 30 mA/dm² est de - 800 mV/ECS.

L'énergie massique est de 1937 Ah/kg.

Des essais ont été réalisés conformément à une spécification NACE (National Association Corrosion Engineer) impliquant 15 jours d'exposition à l'eau de

mer d'échantillons de diamètre 38 mm, de hauteur 16,8 mm, de surface active 0,4095 dm² avec un débit de 25,4 mA. Le potentiel moyen est de - 804 mV/ECS et le rendement électrochimique de 80%.

Des essais réalisés conformément à une spécification DNV (Det Norske Veritas) impliquant 4 jours d'exposition à l'eau de mer d'échantillons de diamètre 38 mm, de hauteur 16,8 mm, de surface active 0,4095 dm² avec un débit variable de 16,4 mA à 163,8 mA ont permis d'observer un potentiel moyen de - 770 mV et un rendement électrochimique de 70%.

On a mesuré les vitesses de corrosion généralisée et sous couplage galvanique dans de l'eau de mer naturelle à température ambiante de deux types d'acier protégés par des anodes réactives selon l'invention : un acier à haute limite d'élasticité moyennement allié au nickel type Ni 5% et un acier de construction type E28. Aucune corrosion n'a été constatée à un potentiel de - 800 mV/ECS pour ces deux types d'acier

La vitesse de corrosion est de l'ordre de 1 à 10 micromètres/an à - 700 mV/ECS pour l'acier à haute limite d'élasticité type Ni 5% ; elle est du même ordre de grandeur à un potentiel de - 760 mV/ECS pour l'acier de construction type E28. Par contre, la corrosion devient significative à un potentiel supérieur à - 600 mV/ECS. Concernant la corrosion sous contrainte par l'hydrogène, celle-ci n'est pas significative dans la gamme de potentiel visée. La cinétique de dégagement de l'hydrogène est de plus réduite d'un facteur 10 entre - 800 mV et - 1020 mV et d'un facteur 20 à - 1060 mV.

EXEMPLE 2

On a testé un alliage coulé en une anode selon l'invention et comprenant les pourcentages en poids suivants :

Cadmium	0,089%
Fer	0,021%
Silicium	0,025%
Zinc	0,007%
Manganèse	< 0,15%
Titane	<0,02%
Autres	<0,01%
Aluminium	le reste.

Le potentiel au repos dans l'eau de mer est de - 850 mV +/- 50 mV/ECS.

Le potentiel anodique mesuré à 2 mA/cm² est de - 730 mV/ECS.

L'énergie massique est de 2384 Ah/kg et le rendement électrochimique de 80%.

Des mesures de vitesses de corrosion effectuées avec ce type d'anode réactive dans les mêmes conditions que précédemment ont donné des résultats similaires à ceux obtenus avec des anodes réactives comprenant du gallium.

Revendications

1. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle est constituée en un alliage à base d'aluminium (2) coulé sur un support (3) de fixation et conduction électrique en acier, l'alliage à base d'aluminium comprenant la composition suivante indiquée en pourcentage en poids :

Gallium ou Cadmium	0,03 à 0,20%
Manganèse	0,15% max
Fer	0,15% max
Silicium	0,15% max
Zinc	0,15% max
Indium	0,007% max
Mercure	0,007% max
Magnésium	0,10% max
Titane	0,02% max
Divers	0,01% max
Aluminium	le reste,

et fonctionnant dans un domaine de potentiel électrochimique en eau de mer de - 870 mV à - 700 mV par référence au potentiel d'une électrode au calomel saturé.

2. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle est constituée en un alliage à base d'aluminium (2) coulé sur un support (3) de fixation et conduction électrique en acier, l'alliage à base d'aluminium comprenant la composition suivante indiquée en pourcentage en poids :

Gallium	0,03 à 0,20%
Cadmium	0,03 à 0,20%
Manganèse	0,15% max
Fer	0,15% max
Silicium	0,15% max
Zinc	0,15% max
Indium	0,007% max

Mercur	0,007% max
Magnésium	0,10% max
Titane	0,02% max
Divers	0,01% max
Aluminium	le reste.

et fonctionnant dans un domaine de potentiel électrochimique en eau de mer de - 870 mV à - 700 mV par référence au potentiel d'une électrode au calomel saturé.

3. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée en un alliage à base d'aluminium comprenant la composition suivante indiquée en pourcentage en poids :

Gallium	0,10%
Manganèse	0,15% max
Fer	0,15% max
Silicium	0,15% max
Zinc	0,15% max
Indium	0,007% max
Mercur	0,007% max
Magnésium	0,10% max
Titane	0,02% max
Divers	0,01% max
Aluminium	le reste.

4. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, selon la revendication 1, caractérisée en ce

qu'elle est constituée en un alliage à base d'aluminium comprenant la composition suivante indiquée en pourcentage en poids :

Cadmium	0,10%
Manganèse	0,15% max
Fer	0,15% max
Silicium	0,15% max
Zinc	0,15% max

Indium	0,007% max
Mercur	0,007% max
Magnésium	0,10% max
Titane	0,02% max
Divers	0,01% max
Aluminium	le reste.

5. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une lamelle de calage (1) en acier pour la régulation du potentiel d'anode à faible débit.
6. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, selon la revendication 5, caractérisée en ce que le rapport de superficie entre la partie (2) en alliage à base d'aluminium et la ou les lamelles (1) est inférieur à 5.
7. Anode réactive pour la protection cathodique en eau de mer des aciers et alliages contre la corrosion en eau de mer et la fragilisation à l'hydrogène, selon la revendication 6, caractérisée en ce que le rapport de superficie entre la partie (2) en alliage à base d'aluminium et la ou les lamelles (1) est égal à 1,5.

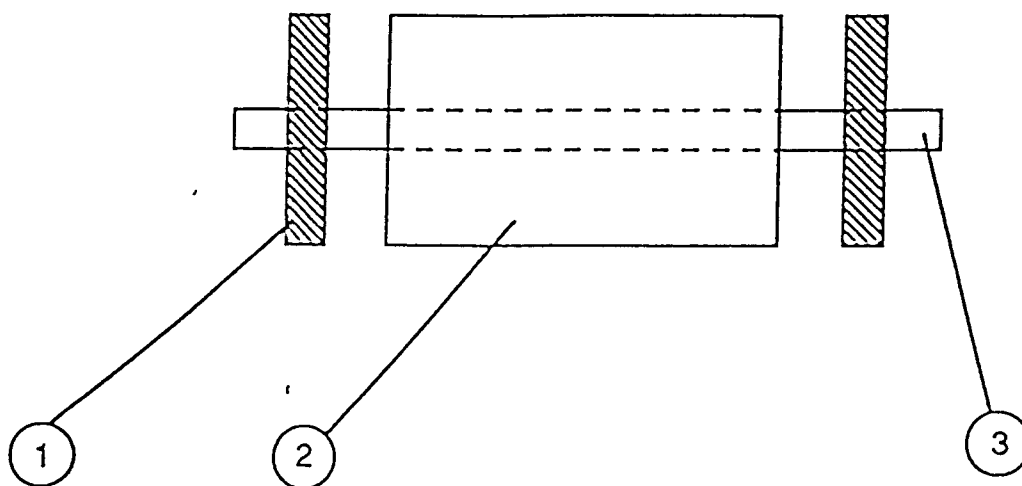


Fig 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2419

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	BE-A-667 337 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * page 5, alinéa 2 -alinéa 4; exemple 5 *	1,3	C23F13/14 C23F13/18 C22C21/00
X	DE-A-21 50 102 (MITSUBISHI KINZOKU KOGYO K.K.) * tableau 2 *	1	
A	* tableau 1 *	1,2,4	
X	FR-A-2 301 600 (INSTITUT DES SCIENCES TECHNIQUES DE L'ACADEMIE SERBE DES SCIENCES) * exemple 3 *	1,3	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 195 (C-083) 11 Décembre 1981 & JP-A-56 119 785 (SUMITOMO METAL IND LTD) 19 Septembre 1981 * abrégé *	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C23F C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27 Décembre 1994	Examineur Gregg, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 180 (01.92) (FR/EN)