

5/03
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

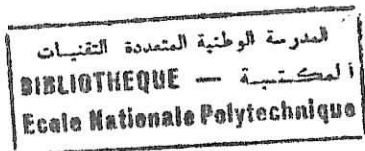
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : METALLURGIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté à
l'Ecole Nationale Polytechnique



En vue d'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en métallurgie

THEME

**Optimisation des paramètres d'une protection
cathodique par anodes sacrificielles à base de zinc**

Encadré par :

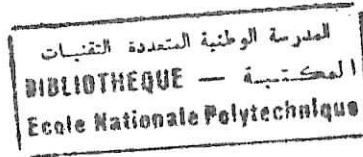
Mr K.ABADLI

Présenté par :

ISSAD Djouher

Année universitaire 2002/2003

Dédicace



Je dédie tout mon dévouement et tous mes efforts consacrés à ce projet :

A mes parents qui m'ont toujours soutenue de part leur amour et leur compréhension.

A mes frères et ma petite sœur que je chéris.

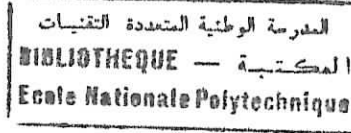
A tous mes proches .

A tous mes amis de Tizi ouzou de Boumerdès et à ceux de l'école polytechnique et d'ailleurs...

A la famille Saboundji et Ghemmour qui m'a accueillie à bras ouverts dans leur foyer et m'ont permis de réaliser ce projet en m'épargnant bien des peines ; et à cet égard ma reconnaissance et celle de ma famille est infinie.

Issad Djouher

Remerciements



Au terme de ces années d'études, il nous est très agréable d'adresser nos remerciements les plus sincères à tous nos professeurs du primaire à l'université pour avoir accompli leur noble tâche .

Je remercie mon promoteur Mr. Abadli de m'avoir confié l'étude de ce projet fort intéressant et de nous avoir dirigé, orienté et prodigué ses précieux conseils dans cette entreprise qui nous a beaucoup appris.

Mes vifs remerciements et ma gratitude vont aux nombreuses personnes qui nous ont aidés à réaliser notre projet, en prenant de leur temps et de leur énergie et en nous faisant profiter de leur expérience et de leurs connaissances.

Je citerai :

Toute l'équipe du CRD

Toute l'équipe de l'ERENAV

Mes parents

Mes frères et sœur

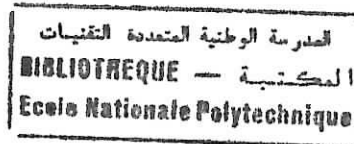
Tous mes amis

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: La corrosion des installations en acier en milieux aqueux.....	3
1.1. Introduction	3
a. Corrosion par voie sèche	3
b. Corrosion humide.....	3
1.2. Facteurs de corrosion.....	3
1.2.1. Facteurs liés aux milieux corrosifs.....	3
1.2.1.1. Le pH du milieu.....	4
1.2.1.2. La température.....	5
1.2.1.3. Le pouvoir oxydant du milieu.....	5
1.2.1.4. La présence de solutés.....	5
1.2.2. Facteurs liés au matériau.....	6
1.2.2.1. La composition.....	6
1.2.2.2. La structure du matériaux.....	6
1.2.2.3. L'état de surface géométrique.....	6
1.2.2.4. contraintes mécaniques.....	6
1.3. Les différentes formes de corrosion.....	7
1.3.1. La corrosion générale ou uniforme.....	7
1.3.2. La corrosion localisée.....	7
1.3.2.1. La corrosion par piqûre.....	8
1.3.2.2. La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasse.....	8
1.3.2.3. La corrosion intergranulaire.....	8
1.3.2.4. Autres formes de corrosion.....	9
1.3.2.4.1. Dissolution sélective.....	9
1.3.2.4.2. Corrosion par frottement, cavitation corrosion.....	9
1.3.2.5. La corrosion-érosion.....	9
1.3.2.6. La corrosion bactériennes.....	9
1.3.3. La corrosion galvanique.....	9
1.4. Mécanismes de corrosion.....	10
1.4.1. Généralités.....	10
1.4.2. Corrosion de l'acier en milieux aqueux.....	12
1.4.2.1. Corrosion du fer par l'oxygène.....	12
1.5. Lois de Corrosion.....	15
1.5.1. Loi de Faraday.....	15
1.5.2. Vitesse de corrosion et loi Faraday.....	16
a. Equation de la surtension au voisinage de l'équilibre.....	17
b. Equation des droites de Tafel.....	17
c. Droite cathodique de Tafel.....	18
d. Courbes i-e de polarisation d'une électrode multiple ou mixte.....	19
e. Courbes de polarisation de polarisation d'une électrode mixte.....	19
f. Equation de la courbe de polarisation d'une électrode mixte en régime d'activation	20

g.Expression du potentiel mixte.....	21
h.Expression du courant de réaction.....	21
i. Equation de polarisation d'une électrode mixte.....	21
j. Lois limites de polarisation.....	22
j.1. Equation de polarisation au voisinage du potentiel mixte.....	22
j.2. Equation de la polarisation loin du potentiel mixte.....	22
j.3. Equation de polarisation anodique.....	22
j.4 Equation de polarisation cathodique.....	23
1.6. Couplage galvanique.....	23
1.6.1. Principe du couplage galvanique.....	24
1.6.1.1. Pile de corrosion-courant de couplage.....	24
1.6.1.2. Potentiel du couple.....	24
1.6.1.3. Pile de concentration.....	25
1.6.2. Conséquence d'un couplage galvanique.....	25
1.6.2.1. Modification des cinétiques de corrosion.....	25
1.6.3. Influence du rapport des aires anode/cathode.....	27
 CHAPITRE II: Protection cathodique des installations en acier en milieux aqueux...	 29
2.1. Généralités.....	29
2.1.1. Action sur le matériau.....	29
2.1.2. Action sur l'interface.....	29
2.1.3. Protection anodique par passivation du métal.....	30
2.1.5. Protection Cathodique.....	30
2.2. Protection cathodique par anodes sacrificielles à base de zinc.....	31
2.3. Dimensionnement des paramètres d'une protection par anodes sacrificielles.....	34
2.3.1. Potentiel de protection.....	34
2.3.2. Le courant de protection.....	35
2.3.3. Calcul du nombre d'anodes	38
2.3.4. Conditions de masse d'anode.....	39
 CHAPITRE III: Techniques expérimentales.....	 41
3.1. Préparation des échantillons.....	41
3.1.1. Cathodes.....	41
3.1.2. Anodes.....	41
3.1.2.1. Elaboration des échantillons.....	41
3.1.2.1.1. Pour l'étude de l'effet de la surface des anodes sur la protection cathodique.....	41
3.1.2.1.1.a. Moulage.....	41
3.1.2.1.1.b. Fusion.....	42
3.1.2.1.1.c. Agitation.....	42
3.1.2.1.1.d. Coulée.....	42
3.1.2.1.1.e. Démoulage.....	43
3.1.2.1.2. Pour l'étude de l'effet de la composition des anodes sur la protection cathodique..	43
3.1.2.1.2.a. Moulage.....	43
3.1.2.1.2.b. Fusion.....	43
3.1.2.1.2.c. Agitation.....	43
3.1.2.1.2.d. Coulée.....	43
3.1.2.1.2.e. Démoulage.....	44
3.1.3. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques.....	44

3.2. Montage électrochimique.....	44
3.2.1. Pour la caractérisation électrochimique.....	44
3.2.1.1. Cellule électrochimique.....	44
3.2.1.2. Les électrodes.....	45
3.2.1.3. La solution électrolytique.....	46
3.2.2. Pour les essais de protection cathodique.....	46
3.2.2.1. Cellule électrochimique.....	46
3.2.2.2. Les électrodes.....	46
3.2.2.3. La solution électrolytique.....	47
3.3. Méthodes de caractérisation électrochimique.....	47
3.3.1. Mesure du potentiel d'équilibre (Ecorr).....	47
3.3.2. Méthode potentiodynamique.....	47
3.4. Méthodes d caractérisation des produits de réaction.....	52
 CHAPITRE IV : Résultats et discussion	 53
4.1. Analyse des échantillons.....	53
4.1.1. Analyses chimiques.....	53
 Partie A : Influence de la surface anodique sur la protection	 55
A1. Ecorr : Mesure du potentiel à l'abandon.....	55
A.2. Influence du rapport des aires anode/cathode.....	59
 Partie B : Influence des additions d'aluminium sur le rendement de la protection cathodique.....	 65
B.1. Mesure du potentiel à l'abandon.....	65
B.2. Courbes de Tafel.....	68
 CONCLUSION.....	 75
 Références bibliographiques.....	 76



INTRODUCTION GENERALE

La corrosion marine est souvent considérée comme étant le problème de corrosion le plus répandu dans le monde ou du moins dans les pays côtiers ou dans une activité industrielle en mer

Le milieu marin constitue en effet une ambiance naturelle particulièrement agressive pour les matériaux. L'eau de mer proprement dite est un électrolyte très conducteur et riche en ion chlorures qui provoquent un grand nombre de formes de corrosion. L'atmosphère marine est elle-même sévère à cause de son humidité chargée en chlorures; elles conduisent en fait au même type de corrosion que celles qui se produisent en immersion, c'est-à-dire du type électrolytique.

L'industrie pétrolière n'échappe pas à cette réalité et souffre également de ce problème. Car l'eau de mer provoque des corrosions importantes des structures en acier au carbone des bateaux, plates-formes de forage, bacs de stockages et conduites de transport...

En raison du caractère électrochimique de la corrosion marine, un premier moyen de lutte fait appel à un abaissement du potentiel électrique des ouvrages au dessous d'une valeur tel que le passage du fer en solution devienne thermodynamiquement impossible (seuil d'immunité); il s'agit de la protection cathodique.

En plus de cette méthode active de lutte contre la corrosion et en plus des moyens d'action sur l'ouvrage lui même permettant de réduire les problèmes(architecture de l'ouvrage, couplage étudié de différents matériaux) ou d'éviter les conséquences (surépaisseur de corrosion), il existe un certain nombre de méthodes passives; leur but est d'isoler l'acier du milieu corrosif en constituant une barrière. Le type le plus répandu est l'emploi de peintures ou de revêtement organiques ou minéraux. On utilise aussi des revêtements de béton ou des gainages matériaux métalliques ou plastiques.

Etant donné que la structure à protéger est revêtue, le potentiel de l'anode doit permettre une consommation modérée. Ce potentiel doit être suffisamment anodique pour fournir le débit qui permet de polariser rapidement la cathode (structure à protéger) mais pas trop, pour éviter le débit de courant superflu qui provoque le cloquage du revêtement au voisinage des anodes (les ions hydratés pénètrent par les pores du revêtement et provoque ainsi son cloquage)

INTRODUCTION

Ce travail traite sur les problèmes des impuretés contenues dans les anodes élaborés à base du zinc provenant de l'Entreprise National des Métaux Non Ferreux (METANOF) de Ghazouet

La première partie sera consacrée à l'influence des paramètres de dimension et de composition sur le comportement anodique des anodes de zinc, dans une solution électrolytique à 100g/l de NaCl.

Une comparaison de caractéristique physique, métallographique, chimique et électrochimique de ces échantillon nous permettra d'améliorer les performances du zinc produit localement et d'envisager une de mettre au point des anodes capable de répondre aux exigences requises.

Après cette introduction relatant la position du problème, le présent mémoire est divisé en quatre chapitres. Dans le premier nous avons donné quelques notions sur la corrosion et les lois la régissant

Le second chapitre traite les conditions expérimentales dont les se sont déroulés les différents travaux.

Dans le troisième chapitre nous avons identifié la composition chimique des différents échantillons ainsi que leur micrographies. Nous avons aussi exposé et discuter des résultats des différents essais électrochimique.

CHAPITRE I.

La corrosion des installation en acier en milieu aqueux

1.1.Introduction

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes suivant lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. Elle est caractérisée par une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement.

La corrosion coûte cher et cause de redoutables problèmes: elle induit de graves dommages, cause de nombreux accident et n'est pas sans conséquences écologique notable.

On peut distinguer deux types de corrosion:

a. Corrosion par voie sèche.

Il s'agit ici d'une corrosion des métaux ou alliages causée principalement par l'oxygène présent dans l'atmosphère mais aussi par certains gaz agressifs. Deux cas sont possibles:

- La couche d'oxyde forme une pellicule protectrice sur le métal, qui ne subit plus d'oxydation ultérieure (cas de l'aluminium, du nickel, du chrome, ...).
- La couche d'oxyde est poreuse, et n'empêche pas l'oxydation en profondeur du métal (cas du fer, ...).

b. Corrosion humide.

On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). La corrosion constitue alors un phénomène électrochimique dans lequel l'oxygène de l'air intervient systématiquement (l'eau est régulièrement un oxydant trop faible et trop lent pour être le seul responsable de la corrosion des principaux métaux).

1.2. Facteurs de corrosion

1.2.1. Facteurs liés aux milieux corrosifs :

Bien que la corrosion dépende essentiellement du couple matériau/milieu, l'agressivité du milieu aqueux dépend d'une façon générale d'un certain nombre de paramètres parmi lesquels :

1.2.1.1. Le pH du milieu

L'agressivité des milieux corrosifs augmente généralement quand on s'écarte de la neutralité, particulièrement du côté acide. Ceci dit ce n'est pas vrai dans tous les cas envisageables.

Etant donné que de nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. POURBAIX a établi des digrammes potentiel-pH.

Ces diagrammes sont de nature thermodynamique et ne renseignent nullement sur la cinétique de corrosion. Il s'agit de diagrammes établis par le calcul théorique à partir de données thermodynamiques et font intervenir toutes les réactions auxquels peuvent participer tout les composés susceptible de se former. Il sont établis à 25°C pour les corps supposé pur et ne sont pas applicables aux alliages.

On y distinguent les trois domaines suivants:

Domaines d'immunité :

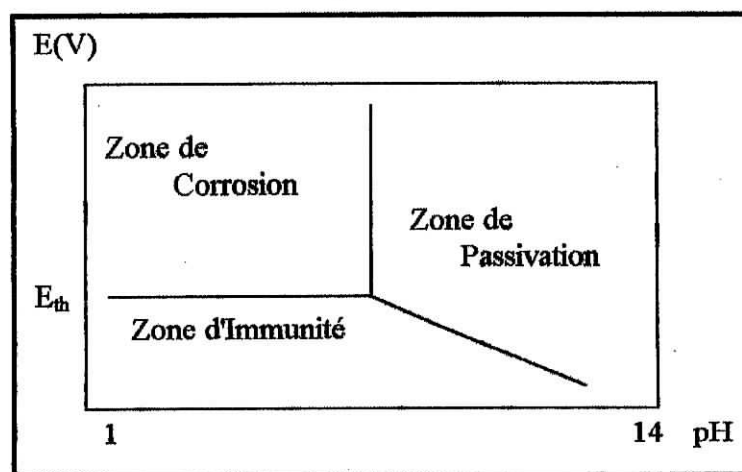
Dans cette zone, aucune réaction chimique n'est thermodynamiquement possible.

Domaine de passivation :

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cour de corrosion en une surface quasi-inactif par formation d'une couche de passivation. Donc c'est un solide insoluble qui se forme sur la surface métallique, donc susceptible de protéger le métal (passivation).

Domaine de corrosion:

Dans ce domaine les produits formés sont des produits de corrosion solubles dans le réactif corrosif.



FigI.1. Schéma représentatif de l'allure générale d'un diagramme de Pourbaix

1.2.1.2. La température

L'augmentation de la température accélère en général les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétique de réaction et de transport.

1.2.1.3. Le pouvoir oxydant du milieu

La corrosion étant très généralement due à une oxydation, le pouvoir oxydant des milieux est un paramètre fondamental pour les phénomène de corrosion. Il est fréquent que, l'agressivité d'un milieu augmente avec l'accroissement de son pouvoir oxydant mais il arrive aussi qu'un certain pouvoir oxydant soit nécessaire à la formation de films d'oxydes protecteurs

L'oxydant le plus répandu est naturellement l'oxygène de l'atmosphère dissout dans la le milieu, mais l'eau est elle-même un oxydant suffisamment puissant pour oxyder certains matériaux comme le fer, le chrome, l'aluminium, le titane, le zinc, etc. il existe également bien d'autres oxydants que l'on rencontre assez fréquemment dans les milieux corrosifs, tels que les nitrates, les chromates, les chlorates...

1.2.1.4. La présence de solutés :

Ils peuvent être soit inhibiteurs, soit au contraire dangereux. Les espèces suivantes sont parmi les plus dangereuses:

- Les halogénures, et particulièrement les chlorures, qui sont souvent à l'origine de corrosion localisées: d'une part ils rendent les films superficiels moins efficaces car moins protecteurs, plus instables et plus lentes à se reformer et d'autre part en tant qu'anions d'un acide fort, leur concentration locale peut s'accompagner de très fortes baisses de pH(crevasses, piqûres).

De façon générale les chlorures sont d'autant plus dangereux que le milieu est oxydant;

- Les espèces soufrées réactivés comme les sulfures, les thiosulfates, les polythionates et autres thiocinates, qui nuisent surtout à la formation de films protecteurs et favorisent soit des corrosions généralisées soit plus fréquemment des corrosions localisées. En milieux oxydants, leur association avec des ions chlorures aggrave considérablement l'agressivité de ces derniers;
- Les espèces complexantes (parfois utilisé pour dissoudre du métal et des oxydes) qui forment avec les cations en solution des composés stables et en augmente ainsi la solubilité des métaux.

Par ailleurs le comportement des matériaux dans un milieu donné peut dépendre de facteur tels que :

- Les facteurs hydrodynamique: les vitesses excessives peuvent être à l'origine de phénomènes de corrosion particulier. A l'opposé, dans des milieux peu agités,

les phénomènes de transport et notamment la diffusion au voisinages des interfaces peuvent limiter le cinétique de corrosion.

- Les phénomènes de transfert thermique: ils sont de nature à modifier la composition du milieu au contact de surface surchauffée, notamment, mais pas seulement, en cas d'ébullition.
- L'aptitude à la formation de dépôt : des milieux peuvent produire des dépôt soit à partir de particule solides en suspension, soit par précipitation de produit de réaction. Ces dépôts, dont la formation dépend aussi de facteur hydrodynamique peuvent modifier les processus de corrosion.

1.2.2. Facteurs liés aux matériaux :

Les facteurs de la corrosion liés aux matériaux comprennent d'abord des paramètres de:

1.2.2.1.composition

La composition nominal mais aussi les teneurs en résiduels. C'est en général à partir de la composition nominal des alliages que l'on désigne pour en prévoir le comportement cela peut être souvent insuffisant car des éléments résiduels peuvent avoir des effets déterminant, souvent, mais pas toujours négatif. On peut citer les faits très défavorables de teneurs résiduelles élevé en soufre sur les aciers et les aciers inoxydables mais aussi les faits favorables de la présence de traces d'arsenic sur la résistance à la dézincification de certains laitons.

1.2.2.2. La structure du matériaux

Importantes car selon son histoire thermo-mécanique un matériau peut avoir des comportements très différents dans un même milieu: la surface cristallographique, on dire sa taille et sa texture, l'écroissage, la présence de phase d'inclusion et de précipite la possibilité de ségrégation, en particulier intergranulaire sont des facteurs qui peuvent être décisif.

1.2.2.3. L'état de surface géométrique

L'état de surface géométrique mais aussi physico-chimique est très souvent déterminant pour la résistance à la corrosion d'un matériau dans un milieu. La rugosité mais aussi des pollutions ou des variations de compositions superficiels (par exemple lié à une oxydation pendant un traitement thermique) peuvent avoir des effets majeurs.

1.2.2.4.Les contraintes mécaniques

La présence de contrainte mécanique est à l'origine des phénomènes de fissuration en milieu corrosif mais elle peut aussi modifier de façon significatives certains processus de corrosion, notamment localisé(piqûre).

Chapitre I

Pour analyser le comportement en service d'un matériau, il faudra donc s'attacher à examiner le comportement de matériau de base mais aussi prendre en compte toutes les conséquences des opérations de mise en œuvre. A cet égard le soudage est une opération particulièrement critique car elle joue sur la plupart des facteurs ci-dessus dans le métal fondu mais aussi dans les zones affectées par la chaleur.

1.3. Les différentes formes de la corrosion

La corrosion dépend d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects inhérents aux différents facteurs cités dans le paragraphe 1.2.

Les principaux types de corrosion sont les suivants :

1.3.1. La corrosion générale ou corrosion uniforme

C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu.

Elle peut se produire sur une surface «nue» et l'on parle alors de surface active ou de métal actif.

Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes ou d'hydroxydes, fine mais continue, formée par oxydation du métal et appelée film passif. On parle alors de passivité ou de métal passif. La vitesse de dégradation du matériau est alors faible, voire négligeable, mais non nulle.

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des sur-épaisseurs consommables par la corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux.

Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution sous forme de cations, soit se couvrir d'une couche d'oxydes ou hydroxydes

1.3.2 La corrosion localisée

On regroupe sous ce terme des formes de corrosion dans lesquelles les pertes de métal n'affectent que certaines zones spécifiques du matériau; elles affectent surtout les matériaux passivables et peuvent être particulièrement dangereuses car :

- Certains types de corrosion localisée peuvent se produire dans des milliers en apparence peu agressifs (eau potable urbaine, eau de rivière...),
- De très faibles pertes de métal peuvent entraîner la ruine complète de structures importantes;

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{Rt}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (9)$$

a. Equation de la surtension au voisinage de l'équilibre

Un développement limité à deux termes, de l'équation (9) au voisinage de $\eta = 0$, conduit à une relation linéaire entre la surtension et le courant, (équation(10)).

$$\eta = \frac{RT}{nFi_0} \cdot i \quad (10)$$

Pour une interface d'aire A :

$$i = \frac{I}{A} \quad (11)$$

où i et I sont respectivement la densité et l'intensité du courant faradique. La combinaison de (14) et (15) conduit à :

$$\eta = \left(\frac{RT}{nFi_0 A} \right) \cdot I \quad (12)$$

Le terme entre parenthèse est constant à une température donnée; il a la dimension d'une résistance électrique, il mesure la résistance de polarisation d'activation ou de transfert charge R_p

$$R_p = \frac{RT}{nFi_0 A} \quad (13)$$

b. Equation des droites de Tafel

Droite anodique de Tafel

Pour des surtensions anodiques suffisamment positives, le courant cathodique i_{Red} est si faible que le courant globale i devient pratiquement égal au courant anodique i_{Ox} .
Ainsi

$$i \cong i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (14)$$

En prenant le logarithme naturel des deux membres de l'équation (14) on obtient l'équation (15) représentative de la droite anodique de Tafel

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \left(\frac{\alpha n F}{RT}\right) \eta \quad (16)$$

c. Droite cathodique de Tafel

Un traitement similaire à celui de 3.1.2.1 conduit, pour des surtensions suffisamment négatives, à l'équation-limite de la surtension cathodique (Equation 20) et à l'équation de la droite cathodique de Tafel (équation 21).

$$i \cong -i_0 \cdot \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (16)$$

$$L.n|i| = L.n(i_0) - \left(\frac{\beta n F}{RT}\right) \cdot \eta \quad (17)$$

Les équations (19) et (20) montrent qu'en coordonnées semi-logarithmiques, les droites anodique et cathodique de Tafel se coupent en un point d'abscisse $\eta = 0$ et d'ordonnée $Ln(i) = LN(i_0)$ et que leurs pentes sont respectivement égales à b_a et b_c .

Avec :

$$b_a = \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (18)$$

et

$$b_c = \frac{-\beta n F \eta}{RT} \quad (19)$$

Les droites de Tafel permettent donc de déterminer le courant d'échange i_0 et les produit αn et βn .

Ainsi donc la résistance de polarisation et les droites de Tafel permettent de déterminer graphiquement n , i_0 , α et β .

Fig.(9) donne une représentation des droites de Tafel.

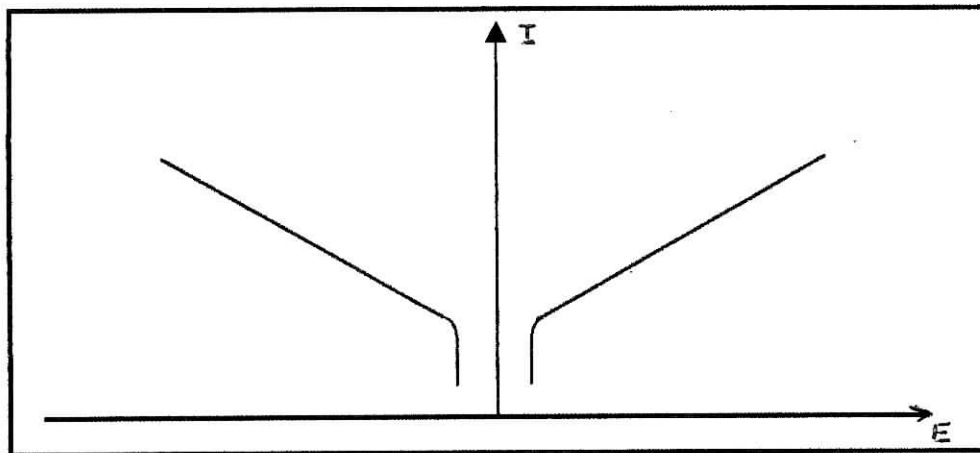


Fig.I. Courbe i-e en représentation semi-logarithmique montrant les droites de Tafel, à $T = 25^\circ\text{C}$

d. **Courbes i-e d'une électrode multiple ou mixte**

Une électrode mixte est une électrode à la surface de laquelle a lieu une réaction électrochimique faisant intervenir un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 appartenant à deux couples rédox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 différents. Une lame de fer plongée dans une solution d'acide chlorhydrique décimolaire en solution désaérée constitue un exemple d'une électrode mixte. Elle est notée $Fe/H^+(0.1M)$ où le fer est réducteur appartenant au couple rédox Fe^{2+}/Fe et H^+ l'oxydant appartenant au couple $2H^+/H_2$.

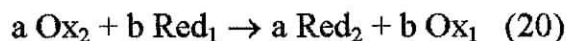
Potentiel d'abandon

Soit l'électrode *mixte* $Fe/H^+(0.1M)$. Un certain temps après immersion de la lame de fer dans la solution, le potentiel d'électrode devient *constant* : c'est le potentiel d'abandon de l'électrode Fe/H^+

Le potentiel d'abandon ou potentiel mixte est obtenu lorsque l'électrode atteint un *état stationnaire*

Condition d'existence d'une électrode mixte

A l'état stationnaire il se produit une réaction spontanée entre Ox_2 et Red_1 selon l'équation:



La spontanéité de la réaction (20) exige que le potentiel d'électrode E_{th2} du couple Ox_2/Red_2 doit être supérieur à celui e_{th1} du couple Ox_1/Red_1 :

$$E_{th1} > E_{th2} \quad (21)$$

Cela nous permet d'énoncer la condition d'existence d'une électrode mixte:

Pour qu'il y ait électrode mixte il faut que la forme oxydée appartienne à un couple rédox de potentiel d'électrode supérieur à celui du couple rédox auquel appartient la forme réduite

e. **Courbes de polarisation d'une électrode mixte**

Soit un électrode mixte $M/ Ox_2, Red_1$ où M est métal inerte. Au potentiel mixte, l'électrode est traversée par un courant i nul

$$i = (i_{Ox1} + i_{Red1}) + (i_{Ox2} + i_{Red2}) = 0 \quad (22)$$

Si on applique à l'électrode mixte un potentiel $e \neq e_M$ elle est alors traversée par un courant global i non nul:

$$i = i_1 + i_2 \neq 0 \quad (23)$$

où i_1 et i_2 sont les courants totaux traversant respectivement les *électrodes simple* $M/Ox_1, Red_1$ et $M/Ox_2, Red_2$, avec :

$$i_1 = (i_{Ox1} + i_{Red1}) \quad (24)$$

$$i_2 = (i_{Ox2} + i_{Red2}) \quad (25)$$

f. Equation de la courbe de polarisation d'une électrode mixte en régime d'activation

En régime pur d'activation, les courants i_1 et i_2 sont calculées par l'équation de Butler-Volmer appliquée respectivement aux électrodes simples M/ O_{x_1} , Red_1 et M/ O_{x_2} , Red_2 . Lorsqu'on applique un potentiel e à une électrode mixte, un courant global i donnée par l'équation (30) traverse l'interface

$$i = i_{o1} \left(\text{EXP} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT} \right) - \text{EXP} \left(\frac{-\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT} \right) \right) + i_{o2} \left(\text{EXP} \left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT} \right) - \text{EXP} \left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT} \right) \right) \quad (26)$$

L'équation 30 représente l'équation général de la polarisation d'activation d'une électrode mixte. Sa résolution conduit au tracés de la courbe global de polarisation $i = f(e)$. cependant, l'équation (30) peut être simplifié dans certaines conditions .

Equation simplifié:

Cas où les potentiels d'électrode e_{th1} et e_{th2} respectivement des l'électrodes simple M/ O_{x_1} , Red_1 et M/ O_{x_2} , Red_2 sont suffisamment éloignés et où i_{o1} et i_{o2} sont d'un même ordre de grandeur .

En effet, lorsque ces conditions sont réunies, le potentiel mixte est suffisamment éloigné des potentiels d'équilibres E_{th1} et E_{th2} si bien que les conditions de Tafel soient constamment vérifier au cour de polarisation de l'électrode mixte, dans l'intervalle $[E_1-E_2]$

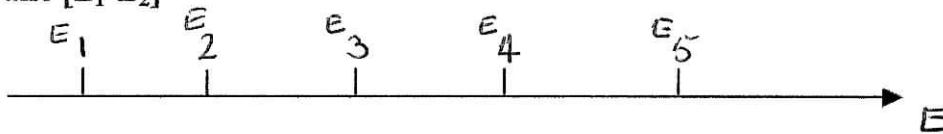


Fig (10) : Représentation schématique de l'intervalle de polarisation $[E_1-E_2]$ d'une électrode mixte par rapport aux potentiels des électrodes simple e_{th1} et e_{th2}

Tout potentiel $E \in [E_1-E_2]$ doit vérifier les conditions de Tafel simultanément par rapport au deux électrode simple. Ainsi à tout potentiel E , la réduction cathodique de O_{x_1} et l'oxydation anodique de Red_2 , doivent être négligeables respectivement par rapport à l'oxydation anodique de Red_1 et la réduction cathodique de O_{x_2} ainsi donc,

$$i_{o1} \text{EXP} \left(\frac{-\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT} \right) \ll i_{o1} \text{EXP} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT} \right) \quad (27)$$

$$i_{o2} \text{EXP} \left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT} \right) \ll i_{o2} \text{EXP} \left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT} \right) \quad (28)$$

compte tenu des approximation précédentes, l'équation (30) devient

$$i = i_{o1} \text{EXP} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT} \right) - i_{o2} \text{EXP} \left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT} \right) \quad (29)$$

g. Expression du potentiel mixte

En combinant les équations (31), (32) et (35), on obtient l'équation (30) :

$$i = i_{o1} \text{EXP} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E - E_{th1})}{RT} \right) - i_{o2} \text{EXP} \left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E - E_{th2})}{RT} \right) \quad (31)$$

A l'état stationnaire pour lequel $i = 0$ et $E = E_M$, la résolution de l'équation (32) par rapport à e_M conduit à l'expression du potentiel mixte.

Tout calcul fait, on obtient :

$$E_M = \frac{\alpha_1 n_1 E_{th1} + \beta_2 n_2 E_{th2}}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} + \frac{RT}{F(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)} \text{LN} \left(\frac{i_{o2}}{i_{o1}} \right) \quad (33)$$

Pour les réactions simple pour lesquels les valeurs de i_{o1} et i_{o2} sont voisines à l'équation (33) se simplifié à :

$$E_M = \frac{\alpha_1 n_1 E_{th1} + \beta_2 n_2 E_{th2}}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} \quad (37)$$

h. Expression du courant de réaction

Le courant de réaction est le courant électrique qui traverse une électrode mixte lorsqu'elle est dans un état stationnaire. C'est le courant i_{cor} généré par la réaction (20) au potentiel mixte E_M . La solution de l'équation (32) dans les conditions de l'état stationnaire $i = 0$ pour $E = E_M$ conduit à :

$$i_{cor} = i_{o1} \text{EXP} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E_M - E_{th1})}{RT} \right) = i_{o2} \text{EXP} \left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E_M - E_{th2})}{RT} \right) \quad (39)$$

i. Equation de polarisation d'une électrode mixte

La polarisation π d'une électrode mixte est définie comme l'écart entre le potentiel e appliqué à une électrode multiple et son potentiel mixte.

$$\pi = E - E_M \quad (40)$$

La polarisation π est une électrode mixte ce qu'est la surtension η à une électrode simple. La combinaison des équation (36), (39) et (40) conduit à l'expression de l'équation de polarisation d'une électrode mixte.

$$i = i_{cor} \left[\text{EXP} \left(\frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{RT} \right) - \left(\frac{-\beta_2 n_2 F \pi}{RT} \right) \right] \quad (41)$$

L'étude des électrodes mixte de type $M/Ox_2/Red_1$ est d'un intérêt capital pour la mise au point de la méthode électroanalytiques tel que les potentiométries et les ampérométries. Un autre type d'électrode mixte M'/Ox_2 constituée entre un métal actif M' , jouant le rôle Red_1 , est un oxydant Ox_2 est non moins important. Son étude est un intérêt primordiale dans la mise au point des piles et accumulateur et dans la compréhension du phénomène de corrosion des métaux.

Pour ce deuxième type d'électrode mixte, le potentiel mixte est appelé potentiel de corrosion e_{cor} et le courant de réaction est appelée courant de corrosion i_{cor}

j. Lois limites de polarisation d'une électrode mixte

j.1 Equation de la polarisation au voisinage du potentiel mixte

Le développement limité au premier ordre de l'équation (41) au voisinage $\pi = 0$ conduit à l'équation (42) :

$$\pi = \frac{RT}{F(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2) i_{cor}} i \quad (42)$$

Le graphe * est une droite passant par l'origine dans la pente R_p représente la résistance de polarisation d'activation d'une électrode mixte . L'équation (43) donne l'expression R_p

$$R_p = \frac{RT}{F(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2) i_{cor}} \quad (43)$$

l'équation (43) montre que la résistance de polarisation ne suffit pas à calculer le courant de corrosion ; mais elle donne le produit

$$(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2) i_{cor}$$

j.2 Equation de la polarisation loin du potentiel mixte

Lorsqu'on applique des polarisation suffisamment positive ou négative, les réactions de réductions cathodique a l'oxydation anodique deviennent respectivement négligeables par rapport à l'oxydation ou la réduction (respectivement)

j.3 Equation de polarisation anodique

Lorsqu'on applique une polarisation π suffisamment positive, le deuxième terme du deuxième membre de l'équation (41) devient négligeable par rapport au premier terme et l'équation de polarisation se réduit à

$$i = j_{cor} \cdot \text{EXP} \left[\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT} \cdot \pi \right] \quad (44)$$

En prenant le logarithme naturel des deux membres de l'équation (44), on obtient l'équation de polarisation anodique ou droite anodique de Tafel.

$$\text{LN}(i) = \text{LN}(j_{cor}) + \frac{\alpha_1 n_1 F}{RT} \cdot \pi \quad (45)$$

En coordonnées semi-logarithmiques $\text{LN}(i) = f(\pi)$ l'équation (45) est une droite d'ordonnée à l'origine

$\text{LN}(i)$ et de pente $\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT}$

Equation de polarisation cathodique

Lorsqu'on applique une polarisation suffisamment négative, le courant d'oxydation de Red_1 devient négligeable par rapport au courant de réduction de Ox_2 et l'équation (41) se simplifie à :

$$i = -j_{cor} \cdot \text{EXP} \left[\frac{-\beta_2 n_2 F}{RT} \cdot \pi \right] \quad (46)$$

En prenant le logarithme naturel de la valeur absolue des deux membres de l'équation (46), on obtient l'équation de polarisation cathodique d'une électrode mixte.

$$\text{LN}(i) = \text{LN}(j_{cor}) - \frac{\beta_2 n_2 F}{RT} \cdot \pi$$

En représentation semi-logarithme, l'équation (47) est une droite d'ordonnée à l'origine $\text{LN}(i_0)$ et de pente $-\frac{\beta_2 n_2 F}{RT}$

Les équations (46) et (47) montrent que les prolongements des deux droites de Tafel se coupent au point d'abscisse $\pi=0$ et d'ordonnée $\text{LN}(i)=\text{LN}(j_{cor})$

6. 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.

Cette situation se rencontre dans des installations utilisant des matériaux de construction différents, mais aussi lorsque des hétérogénéités affectent la surface d'un

matériau : des inclusions, des zones ségréguées, des défauts dans un film passif, etc. se comportent comme un matériau différent couplé au matériau de base non perturbé.

Une autre forme de couplage galvanique se produit lorsque le même matériau se trouve en contact avec un milieu localement différent du milieu moyen.

Le couplage galvanique intervient donc non seulement dans la corrosion galvanique, mais il constitue aussi un des processus fondamentaux à la base des phénomènes de corrosion localisée.

6.1. Principe du couplage galvanique

6.1.1. Pile de corrosion – courant de couplage

Deux matériaux A et C de surface S_A et S_C exposés au même électrolyte ont en général des potentiels de corrosion différents E_{cor}^A et E_{cor}^C (figure V.3.9a). Le potentiel de l'électrolyte φ_s étant identique en tous points, les potentiels des deux phases métallique différent de :

$$\Delta\varphi = E_{cor}^C - E_{cor}^A \quad (111*1)$$

Si ces deux matériaux sont mis en contact électrique (figure V.3.9b), un courant doit circuler entre eux. Soit I^{cpl} l'intensité de ce courant, appelé courant de couplage. Le maintien de la neutralité électrique impose qu'un courant de même intensité circule dans l'électrolyte par migration d'ions et au travers des interfaces A/électrolyte et C/électrolyte.

Si $E_{cor}^A < E_{cor}^C$ un courant anodique traversera l'interface C/électrolyte. On a créé une pile de corrosion.

On dit que le matériau A constitue l'anode du couple et qu'il est moins noble que le matériau C qui constitue la cathode du couple.

6.1.2. Potentiel du couple

Si l'on suppose que la résistance électrique entre les matériaux est pratiquement nulle et que la conductivité de l'électrolyte est assez grande que le gradient de potentiel crée un passage de courant est négligeable, la mise en contact des deux matériaux a pour conséquence que leur potentiel métal/solution deviennent égaux:

$$E^A = E^C = E^{cpl} \quad (V.3.R3)$$

La valeur E^{cpl} de ce potentiel est telle que l'intensité du courant qui traverse l'électrode A est égale et opposée à celle qui traverse l'électrode C :

$$S_A \cdot i_P^A(E^{cpl}) = - S_C \cdot i_P^C(E^{cpl}) = I^{cpl} \quad (V.3.R4)$$

où i désigne des densités de courant et I des intensités.

Ceci revient à considérer (figure V.3.9b), l'ensemble des deux électrode A et C comme une électrode unique A/C dont E^{cpl} est le potentiel de corrosion et dont la courbe de polarisation est :

$$I_P^{A/C}(E) = S_A \cdot i_P^A(E) + S_C \cdot i_P^C(E) \quad (V.3.R5)$$

$$I_P^{A/C}(E^{cpl}) = 0 \quad (V.3.R6)$$

Chapitre I

On montre que, puisque les courants qui traversent une interface métal/solution sont toujours anodiques pour $E > E_{cor}$ et cathodiques pour $E < E_{cor}$, le potentiel E^{cp} est nécessairement compris entre les potentiels de corrosion des éléments du couple, soit dans notre cas :

$$E_{cor}^A < E^{cp} < E_{cor}^C \quad (V.3.R7)$$

6.1.3 Pile de concentration

Une autre forme de couple galvanique se produit si certaines zones de la surface du même matériau sont exposées à un milieu localement différent. Ce couplage, qui est une forme de pile de concentration, est à la base de nombreux cas de corrosion localisée; les variations de concentration du milieu résultent alors d'un enrichissement local en produits de corrosion et/ou d'un appauvrissement local en oxydant, le plus souvent par consommation de l'oxygène dissous. (aération différentielle)

6.2. Conséquence d'un couplage galvanique en ce qui concerne les phénomènes de corrosion

en ce qui concerne les phénomènes de corrosion, le couplage galvanique a deux conséquences fondamentales:

- Il modifie les potentiels métal/solution, donc les cinétiques de corrosion;
- Il est à l'origine de transports de matière dans le milieu corrosif, donc il en modifie localement la composition.

Dans la figure V.3.9 Couplage galvanique.

a) matériaux A et C non couplés: courbe des polarisation.

b) matériaux A et C couplés. Potentiel et courbe de polarisation du couple .

3.2.1 Modification des cinétiques de corrosion

A l'aide des diagrammes d'Evans de la figure V.3.10. qui représente un couple A/C analogue à celui de la figure V.3.9. Examinant maintenant plus en détail se qui se passe au niveau de chaque électrode. La figure V.3.10 a représenté le comportement de chaque matériau avant couplage. Ici encore, les courants anodique i_a et cathodique

i_c sont ramené à l'unité de surface réactionnelle c'est-à-dire que l'on résonne sur des densité de courant.

Lorsque les deux matériaux sont en contact, on peut à nouveau les considérer comme une électrode unique A/C dans la caractéristique anodique et la courbe de polarisation de la réaction cathodique sont respectivement.

Chapitre I

i_c sont ramené à l'unité de surface réactionnelle c'est-à-dire que l'on résonne sur des densité de courant.

Lorsque les deux matériaux sont en contact, on peut à nouveau les considérer comme une électrode unique A/C dans la caractéristique anodique et la courbe de polarisation de la réaction cathodique sont respectivement.

$$I_a^{A/C}(E) = S_A \cdot i_a^A(E) + S_C \cdot i_a^C(E) \quad (\text{V.3.R8})$$

$$I_c^{A/C}(E) = S_A \cdot i_c^A(E) + S_C \cdot i_c^C(E) \quad (\text{V.3.R9})$$

Le tracer du diagramme d'Evans de cette électrode A/C permet de retrouver le potentiel de corrosion du couple E^{cp} (figure V.3.10c) au point d'intersection des courbes $I_a^{A/C}(E)$ et $|I_c^{A/C}(E)|$.

- (a) Matériau A
- (b) Matériau C
- (c) Diagramme d'Evans du couple galvanique

Figure V.3.10. couplage galvanique: diagrammes D'Evans. a) Matériau A. b) Matériau C. c) couple A/C.

Si l'on considère à nouveau les caractéristiques anodiques et cathodiques individuels de chacun des matériaux (figure V.3.10a et b), on constate alors que le couplage galvanique à modifie leur courant de corrosion et leur courant cathodique : sur l'anode (matériau A) dans le potentiel a été élevé par le couplage, la densité de courant de corrosion à augmenter d'une valeur Δi_a^A alors que la densité de courant cathodique a diminué de Δi_c^A . le matériau C a subi des modifications de sens opposé. L'anode est le siège d'un excès de courant anodique ($i_a^A > i_c^A$), la cathode d'un excès de courant cathodique ($i_c^C < i_a^C$).

En résumé, le couplage galvanique est une séparation partielle des réactions cathodiques et anodiques sur les éléments du couple : la cathode du couple "fournit" du courant cathodique à l'anode dont la corrosion se trouve ainsi "alimentée".

Sauf cas particulier de systèmes comprenant les matériaux à transition active/passive (c'est-à-dire dont la caractéristique anodique n'est pas uniformément croissante avec le potentiel, cf. chapitre V-5§3.), *la vitesse de corrosion de l'anode est augmentée et celle de la cathode diminuée.*

En corrosion les effets du couplage galvaniques sont importants à la fois parce qu'ils sont dangereux pour les anodes (voir au chapitre V-5 les phénomènes de corrosion galvanique et de corrosion localisée) mais aussi parce qu'ils peuvent être utilisés pour ralentir la corrosion d'un matériau en le plaçant en situation cathode (voir la protection cathodique au chapitre (V-7).

6.3. Influence du rapport des aires anode/cathode

L'effet d'in couplage galvanique dépend de façon très importante du rapport des aires des surfaces de l'anode et de la cathode. Cela paraît sur la figure V.3.11, où l'on a représenté les digrammes d'Evans d'un même couple galvanique pour deux valeurs différentes de la surface de l'anode S_A . on y constate que, à surface donnée de la cathode, plus l'aire de l'anode est faible plus le potentiel du couple est élevé et plus la vitesse de corrosion de l'anode est grande.

Supposant que, aux environs du potentiel du couple galvanique, la réaction anodique sur l'anode et la réaction cathodique sur la cathode obéissent à la loi de Tafel ce qui implique que la réaction cathodique sur l'anode et la réaction anodique sur l'anode soit négligeable, soit:

- sur l'anode $b_a^A \cdot \log i_a^A - b_a^A \cdot \log i_{cor}^A = E - E_{cor}^A$ (V.3.R10)

- sur la cathode $b_c^C \cdot \log i_c^C - b_c^C \cdot \log i_{cor}^C = E_{cor}^C - E$ (V.3.R11)

où les indices "cor" se réfèrent au potentiel et au courant de corrosion des matériaux A et C en l'absence de couplage et b_a^A et b_c^C sont les coefficient de Tafel de la réaction anodique sur l'anode et de la réaction cathodique sur la cathode. On montre aisément que le potentiel de couplage et la densité de courant et de corrosion de l'anode couplé sont donnés par :

$$E^{cpl} = \frac{b_a^A \cdot b_c^C}{b_a^A + b_c^C} \log \left(\frac{S_C \cdot i_{cor}^C}{S_A \cdot i_{cor}^A} \right) + \frac{b_a^A E_{cor}^C + b_c^C E_{cor}^A}{b_a^A E_c^C} \quad (V.3.R12)$$

$$\log \left[\frac{i^A(E^{cpl})}{i_{cor}^A} \right] = \frac{1}{b_a^A + b_c^C} \left[b_c^C \cdot \log \left(\frac{S_C \cdot i_{cor}^C}{S_A \cdot i_{cor}^A} \right) + E_{cor}^C - E_{cor}^A \right] \quad (V.3.R13)$$

Ces deux relations mettent en évidence ou confirme les points suivant :

Plus petit est le rapport S_A/S_C plus élevé est le potentiel de couplage, est plus grande la vitesse corrosion sur l'anode,

Plus grand est l'écart entre le potentiel de corrosion des deux éléments du couple, plus grand est l'effet du couplage. L'effet du couplage galvanique sera donc d'autant plus fort que la réaction cathodique est limitante pour la cinétique de corrosion de l'anode. *A contrario*, si la réaction cathodique est très rapide sur la surface des deux matériaux A et C les deux potentiels de corrosion de A et C seront très voisins du potentiel d'équilibre de la réaction cathodique et l'effet d'un couplage galvanique sera très faible. C'est par exemple ce qui se passe dans l'eau désaérée à haute température .

(a) Matériau A

(b) Matériau C

(c) Diagramme d'Evans du couple galvanique

Chapitre I

Seront donc particulièrement dangereux en corrosion, et couplage galvanique ou une petite anode est entouré par une grande cathode et ceux où la réaction cathodique est très limitante sur l'anode. On notera que la cathode peut ne pas être un métal corrodable, n'est même un métal. Ainsi le couplage d'un alliage métallique avec du carbone conducteur sur lequel l'oxygène se réduit facilement, est une situation très défavorable, qui favorisent en particulier la corrosion localisée des aciers inoxydables en milieux chlorurés

CHAPITRE II

Protection contre la corrosion

2.1. Généralités :

La corrosion étant le résultat de l'action entre plusieurs paramètres, il ne sera possible de lutter contre ses effets qu'en agissant sur l'un ou l'autre de ces paramètres.

Pour se faire on opère selon l'un des principes suivants

- Agir sur le métal ou l'alliage
- Agir sur le milieu(solution)
- Agir sur l'interface métal/solution
- Utiliser l'une des méthodes électriques

1.1. Action sur le matériau :

Cela consiste en:

- Le choix d'un matériau adapté et résistant au milieu considéré; cependant, dans les problèmes de métaux nobles ou d'alliages constitue une solution onéreuse.
- Contrôle des microstructures (hétérogénéités chimiques)
- Design d construction (bimétalliques)

1.2.Action sur l'interface :

- Protection par revêtement non métallique.

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre l'oxygène, l'eau et le métal, ce qu'on réalise par: peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans un autre oxyde isolant.

- Protection par revêtement métallique.

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé :

- Soit par électrolyse: tel que le chromage, le nickelage, l'argenture, électrozingage,...;
- Soit par immersion dans un bain de métal fondu: tel que la galvanisation dans le cas du zinc.

Le comportement de ce dépôt métallique, vis-à-vis d'une rayure ou d'une rupture diffère selon la nature du métal M:

-Si le dépôt est plus réducteur que le métal M, c'est le dépôt qui sera oxydé en cas de rayure, protégeant ainsi le métal M.

-Si le dépôt est moins réducteur que M, c'est le métal M qui subira le premier la corrosion.

1.3. Protections anodiques par passivation du métal.

Il s'agit ici de placer le métal dans sa zone de passivation, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un oxyde isolant, solide et qui recouvre bien le métal. Cette technique n'assure qu'une protection fragile par suite de la facile cassure de la couche superficielles qui remet le métal à nu.

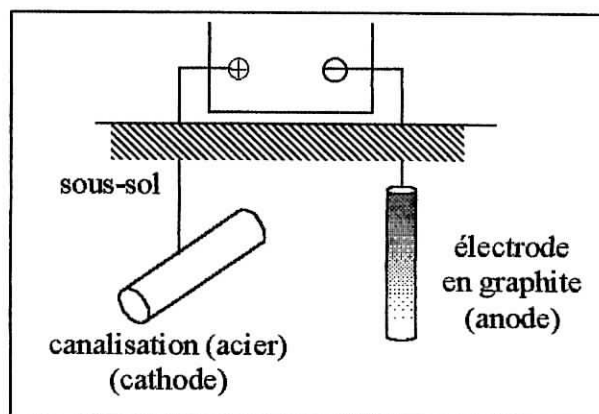
1.4. Protections cathodiques.

Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre sont mis en œuvre pour protéger les structures en fer (ou en acier). Il est nécessaire que l'acier soit l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction de réduction; pour se faire on tente d'abaisser le potentiel du métal à sa zone d'immunité, ainsi, on arrive à réduire considérablement sa vitesse de corrosion en empêchant le passage des ions du métal dans la solution. Cela est possible:

▪ Grâce à une source de tension extérieure:

On parle de protection par courant imposé.
Cette méthode est particulièrement utilisée pour les ouvrages enterrés (canalisations diverses, pipelines ou sea-lines) et les ouvrages immergés (carènes de navires, docks flottants, ...).

Il faut bien sûr qu'une contre électrode joue le rôle d'anode.



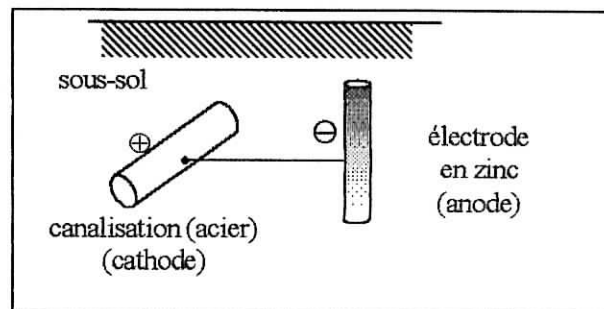
▪ En associant le fer avec un métal plus réducteur que lui :

C'est le principe de l'anode sacrificielle.

L'intérêt de la protection cathodique réside dans sa permanence.

On peut protéger de cette façon les coques en acier des gros navires, en y fixant des blocs de zinc.

En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'une substance appelée inhibiteur de corrosion pourra être faite.



II.2. La protection cathodique par anodes sacrificielles

Elle consiste à abaisser le potentiel d'un métal à un niveau suffisamment bas pour que la corrosion soit éliminée sous l'effet d'un couplage galvanique

Le seuil de la protection cathodique se détermine par des diagrammes potentiel-pH empiriques établis par *POURBAIX*

Par sa nature même la protection cathodique ne peut être appliquée qu'à la partie des ouvrages immergés ou enfouis dans le fond marin. Indépendamment de tout autre système de protection tout ouvrage utilisé par l'industrie pétrolière off-shore reçoit une protection cathodique dans cette zone d'exposition. Ainsi, bien que des cas particuliers existent, toutes les constructions en acier destinées au stockage ou au transport sont protégées cathodiquement, la surface de l'acier étant laissée nue. Le courant à fournir à l'ouvrage est calculé à partir de l'estimation de ce que sera la densité de courant nécessaire pour maintenir son potentiel au dessous du seuil d'immunité quand l'acier sera polarisé. Quand les anodes sacrificielles sont utilisées, ce qui constitue la majorité des cas, leur forme et dimensions doivent être déterminées de façon à ce qu'elles puissent débiter le courant prévu pendant la durée de vie voulue.

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec la structure à protéger, qui joue alors le rôle de cathode ; elle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver

$$E_{\text{anode}} < E_{\text{cathode}}$$

Les anodes sacrificielles ont différentes formes : tiges, blocs, anneaux.

- Soit on les fixe sur la structure à protéger.
- Soit on les enterre à une certaine distance

Différents alliages sont utilisés pour la protection cathodique :

Les anodes sacrificielles employées dans les systèmes galvaniques de protection cathodique sont constituées d'alliages dont le métal de base est l'un des trois matériaux principaux plus anodiques que l'acier au carbone en eau de mer ou dans le sol: Mg, Zn, Al.

Le cadmium fonctionnerait mais il est très coûteux

Anodes à base de Magnésium.

Les anodes à base de magnésium ont une tension importante (supérieure à celle offerte par les autres types d'anodes), mais elles présentent quelques inconvénients, parmi lesquels, les risques d'inflammation spontanée en cas de chute de potentiel sur des surfaces complètement oxydées ainsi qu'une durée de vie très limitée

Anodes à base d'aluminium.

De différence de potentiel moins élevée que l'anode Mg
Utilisées en eau de mer (électrolyte bon conducteur)

Ces anodes necessitent d'être actives par des éléments tels l'indium et le mercure dont le rôle est d'éviter la passivation de l'aluminium et de rendre négatif le potentiel de l'anode et d'en améliorer le rendement

Anodes à base de zinc.

On utilise l'anode de zinc dans l'eau de mer (électrolyte de bonne conductivité) car la différence de potentiel est moins critique (bateau, plate-forme de forage, ...)

Le zinc a été le premier métal utilisé comme anode. Des études ont été entreprises à partir des années 40 afin d'améliorer ses performances. Elles ont tout d'abord montré l'importance de la pureté du Zn, les performances augmentent pour les alliages américains dans le sens "intermediate grade" (99.6 % Zn), "high grade" (99.09 % Zn) et "Special high grade" (99.99 % Zn). On s'est aperçu que des impuretés mineures étaient très défavorables et en particulier le fer ces études ont conduit à la mise au point d'un zinc peu allié à teneur limitée en fer et dont la composition a été fixée par la marine américaine en 1956 à 0.0015 % puis à 0.0014 %. Cet alliage est encore utilisé abondamment de nos jours; avec une faible quantité d'Al, Mg et Cd il correspond à la spécification de la marine française et aux U.S.A il est couvert par la spécification ASTM B-418-67 type II (avec Fe <10 ppm).

Les études ont montré parallèlement que l'addition suffisante d'éléments d'alliages pouvait annuler l'effet défavorable du fer. Elles ont conduit à un alliage du type Zn-0.1-0.5 Al-0.1 Cd à teneur en fer limitée à 0.005% seulement, qui a été retenu en 1962 par la marine américaine et qui est encore très utilisé aujourd'hui; la spécification américaine actuellement en vigueur (depuis 1968) est MIL-A-18001 H; par ailleurs cette composition correspond à la spécification ASTM B-418-67 type I. Tous les alliages de zinc ont aujourd'hui des rendements élevés (>90%).

Effets des impuretés sur les anodes sacrificielles

Les impuretés ont pour conséquence:

- La perte de rendement électrochimique à cause d'une auto-corrosion élevée de l'anode; c'est le cas des impuretés présentant une faible surtension à l'hydrogène (comme Fe, Cu, Ni...) qui entraîne la présence de cathodes locales. Cette chute du rendement s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui peut être néfaste. Un métal très pur se dissout en eau de mer sans dégagement d'H₂
- La perte de débit, c'est-à-dire le déplacement du potentiel vers le domaine cathodique, à cause d'une polarisation excessive due à l'apparition d'un film de passivité.

Bien que le zinc de pureté commerciale ait été utilisé depuis 1824 pour la protection des coques de navire, la question de son efficacité a été posée au début des années quarante. On s'est aperçu que le débit de ces anodes était limité après une courte durée par la formation de produits de corrosion très adhérent et de résistivité électrique d'autant plus élevée que la densité de courant est faible. Les premières études ont montré le rôle des impuretés comme le Pb et le Cd mais surtout le Fe.

Il a été ainsi observé qu'il se formait deux couches des produits de corrosion, l'interne étant plus dense et contenant un dépôt noir adhérent en quantité proportionnelle à la teneur en fer.

Éléments D'Alliage.

Les objectifs atteints par les éléments d'alliage dans les montants dépassant des limites indiquées sont récapitulés dans les paragraphes suivants. La commande stricte de la composition chimique est absolument essentielle pour éviter n'importe quelle chance de la corrosion (intercristalline intergranulaire, des changements dimensionnels, ou de la perte de propriétés mécaniques. Des compositions indiquées pour des alliages de zinc sont données dans le tableau 1.

L'aluminium est ajouté au zinc pour que le moulage mécanique sous pression renforce l'alliage, pour réduit la taille de grain, et pour réduire au minimum l'attaque du métal fondu sur le fer et l'acier dans le bâti et équipement de remettre. L'aluminium s'ajoute à la fluidité du métal fondu et améliore sa coulabilité. Comme indiqué dans le tableau 1, les teneurs en aluminium s'étendent de 0,1 à 1% pour des raisons pratiques et de délais.

Une teneur en aluminium plus humblement que 3,5% exige des températures supérieures à la normale en métal pour une coulabilité satisfaisante. Les températures plus élevées ont comme conséquence l'attaque anormale sur les matrices. D'autres inconvénients de force inférieure et de moins de stabilité de dimensionnelle que des alliages contenant l'aluminium dans la marge indiquée.

Le contenu de magnésium doit être soigneusement maintenu dans les marges mentionnées dans les normes. Du magnésium est ajouté principalement pour réduire au minimum la susceptibilité à la corrosion intergranulaire provoquée par la présence des impuretés. Les quantités excessives de magnésium abaissent la fluidité de la coulée, augmentent la dureté, et diminuent l'élongation.

Le cuivre, comme le magnésium, réduit au minimum les effets indésirables des impuretés et, jusqu' à un petit degré, il augmente la dureté . Les anodes contenant plus que 1.25% de Cu environ sont moins stables dimensionnellement que ceux avec moins de cuivre. La gamme de cuivre pour l'alliage 5 est de 0,6 à 1,25%. La limite inférieure place l'alliage dans la gamme à haute résistance et de haute dureté, alors que la limite supérieure est sans

risque sous le contenu de cuivre qui produit des changements de vieillissement des anodes à la température ambiante.

Quand ces métaux dépassent leurs limites de solubilité, ils forment les composés intermétalliques légers avec l'aluminium et peuvent être écrémés à la surface de la coulée.

Le plomb, le cadmium, et l'étain aux niveaux dépassant les limites admises dans les normes peuvent faire mouler la matrice des pièces pour gonfler, fendre, ou tordre.

Ces défauts peuvent se produire dans un délai de 1 an.

La limite maximum pour le plomb, qui peut favoriser en l'occurrence la corrosion en surface est de 0,006%. Le cadmium est nuisible à certaines concentrations et est neutre à d'autres. En tant que tels, la limite maximum pour le cadmium est fixée à 0,005%.

L'étain, comme le plomb, peut favoriser la corrosion en surface, et donc est également limité à 0,005% maximum

II.3. Dimensionnement des paramètres d'une protection cathodique par anodes sacrificielle

Dans les calculs relatifs à la protection cathodique par anodes sacrificielles, on tiendra toujours compte des deux phases successives suivantes :

- Polarisation de la structure à protéger en l'amenant de son potentiel actuel (mesuré sur place) au potentiel d'immunité ;
- Entretien, par la suite, de cette polarisation pendant toute la durée de service.

On définira ainsi deux forces électromotrice, l'une nécessaire pour polariser l'ouvrage, l'autre indispensable pour entretenir cette polarisation le reste du temps prévu de la protection.

1- Potentiel de protection :

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} ; la vitesse de corrosion, ne peut, pour des raisons thermodynamique, dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable (voir schéma 2)

On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un

$$E \leq E_{prot}$$

potentiel E tel que.

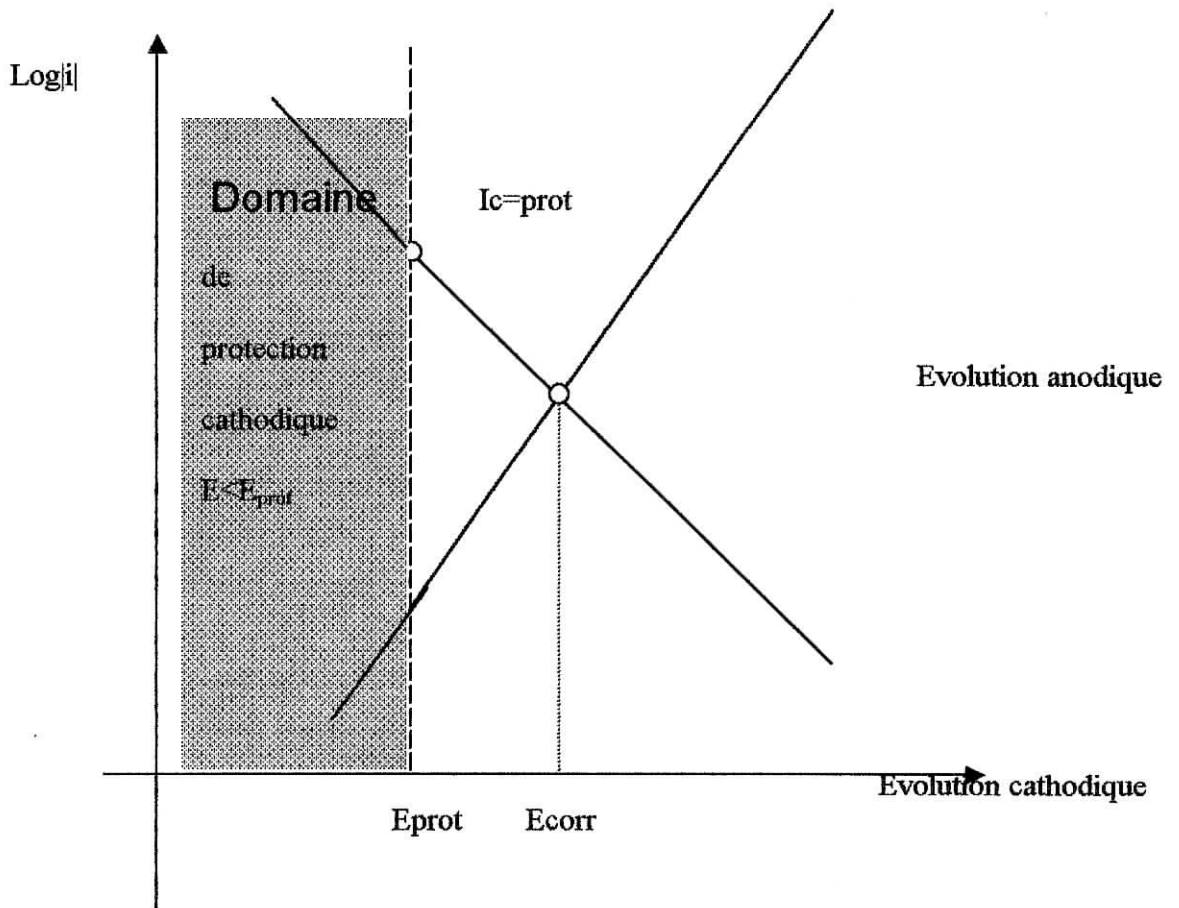
E_{prot} est défini par l'équation :

$$E_{prot} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

Pour la température ambiante (25°C)

$$E_{prot} = E_0 + \frac{0.354}{n}(V)$$

L'abaissement du potentiel jusqu'au domaine d'immunité est une affaire de densité de courant, compte tenu des caractéristiques de polarisabilité cathodique du matériau à protéger. Par conséquent, le problème qui va se poser est le calcul du courant que vont débiter la ou les anodes pour protéger la structure d'une surface donnée, dans les deux phases indiquée plus haut.



2. le courant de protection :

La f.e.m étant connue, le courant I débité par une anode va dépendre de la résistance de cette électrode et, également, de la résistance de la structure à protéger.

En première approche, et si l'on considère que la ou les anodes ont été placées en court-circuit franc sur la structure protégée, on négligera la résistance de circuit extérieur de la ou les piles formées, de sorte que :

$$I = \frac{\Delta E}{R_a + R_c}$$

R_a et R_c sont respectivement les résistances de l'anode et résistance de la cathode.

Souvent R_c est négligeable devant R_a . La résistance R_a sera calculée, lorsqu'il s'agit d'un milieu suffisamment homogène, de résistivité $\rho(\Omega.m)$, par la relation de Dwight selon la disposition des anodes sur la structure; ainsi nous avons:

- *Anode verticale placée près de la structure ($L \geq 4r$)*

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left[\ln\left(\frac{4L}{r}\right) - 1 \right]$$

- *Anode horizontale profondément enfouie*

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left[\ln\left(\frac{2L}{r}\right) - 1 \right]$$

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left(\ln \left[\frac{2L}{r} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{r}{2L}\right)^2} \right) \right] + \frac{r}{2L} \sqrt{1 + \left(\frac{r}{2L}\right)^2} \right)$$

Anode massive de surface exposée en immersion

$$R = \frac{\rho}{2S}$$

Anode de forme quelconque et de surface A et de n'importe quelle forme

$$R = \frac{0.315\rho}{\sqrt{A}}$$

Avec:

ρ Résistivité d'eau de mer (Ω centimètre)

L: Longueur de l'anode (centimètre)

r: Rayon (centimètre)

A: Superficie exposée d'anode (centimètre²)

S: Moyenne arithmétique de la longueur d'anode et de la largeur (centimètre)

Le courant délivré par la ou les anodes est ensuite calculé, pour la phase initiale de polarisation et pour l'entretien ultérieur de la protection.

Le courant exigé pour protéger la structure métallique est déterminée par la formule suivante:

$$I = i_c A f \quad \text{Equation 1}$$

là où:

- I Courant requis en ampères
- i_c Densité de courant requise dans A/m²
- A Superficie à protéger en m²
- f Facteur enduisant de panne

La section de l'acier nu à protéger est calculée à partir des schémas et de la connaissance de la structure réelle et doit comprendre toute la partie métallique électriquement continue exposée à l'électrolyte.

Le paramètre variable de conception variable primaire sont les densités de courant de conception i_c (initial, moyen et finale).

La densité de courant cathodique réelle est une fonction complexe de divers paramètres marins d'environnement tels que la température, contenu d'oxygène, vitesse de l'eau, composition chimique d'eau de mer, la résistivité d'eau de mer, pH, profondeur de l'eau, la composition en fond de la mer, activité biologique possible dans le fond de la mer, état d'érosion (avec certains des paramètres étant interdépendants)[]

La densité de courant requise n'est pas constante avec du temps. Pour les structures métalliques nues, la densité de courant initiale de conception devrait être assez haute afin d'assurer la polarisation proportionnée en une durée de temps raisonnable; alors la densité de courant nécessaire diminuera en raison de la formation des gisements calcaires provoqués par le courant cathodique.

Le système de protection cathodique peut être combiné avec un système enduisant approprié. L'enduit réduit la demande courante et améliore la distribution du courant. Le courant nécessaire pour les surfaces revêtues augmente avec du temps pendant que l'enduit détériore.

Il reste ensuite à calculer le nombre d'anodes à employer et leur durée de vie.

3. Calcul du nombre d'anodes

Le nombre d'anodes est aisément établi lorsqu'on connaît, pour chacune des phases, la densité de courant à la cathode nécessaire à la protection et la surface totale à protéger.

Une formule bien admise donnant la résistance à la terre de N anode espacer de l mètre distribués sur une ligne droite:

$$R = \frac{\rho}{2\pi NL} \left(\ln \frac{4L}{r} - 1 + \frac{2\pi}{a} \ln 0.656N \right)$$

Dans l'industrie de pétrole et de gaz que une formule est souvent produite donner la résistance à la terre de plusieurs anodes :

$$R = \frac{R_a \times F}{N}$$

Là où

R_a: La formule de Dwight

F: Facteur d'espacement calculé ci-dessous

$$F = 1 + \frac{\rho}{\pi \times a \times R_a} (\ln 0.656N)$$

En substituant chaque limite de l'équation 21 par leur formulation respective, on aboutit à:

$$R = \frac{\rho}{2\pi NL} \left(\ln \frac{4L}{r} - 1 \right) + \frac{\rho}{\pi Na} (\ln 0.656N)$$

Ce qui mène à l'équation 20:

$$R = \frac{\rho}{2\pi NL} \left(\ln \frac{4L}{r} - 1 + \frac{2L}{a} \ln 0.656N \right)$$

On notera qu'une formule électrique simple donnant toute la résistance de N mêmes résistances en parallèle

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R} + \dots = \frac{N}{R}$$

ou

$$R_t = \frac{R}{N}$$

4. Conditions de masse d'anode

Toute la masse nette de matériel sacrificatoire d'anode est déterminée à partir du suivant formule:

$$M = \frac{I_m \times t \times 8760}{u \times \varepsilon}$$

là où

I_m : La demande de courant d'entretien en ampères

t La vie de conception en années

u Facteur d'utilisation

ε Capacité électrochimique de matériel d'anode dedans Ah/Kg

Et 8760 correspond au nombre d'heures par an.

Le rendement courant d'anode est calculé pendant la vie projetée initiale et finale du système de protection cathodique. Dans le dernier cas, on a assumé que les anodes sont consommées à leur facteur d'utilisation. La longueur finale et la masse finale sont grâce calculée aux formules suivantes []:

$$m(\text{final}) = m(\text{initial}) \times (1 - u)$$

là où

$m(\text{final})$: La masse finale de l'anode (kilogramme)

$m(\text{initial})$: La masse initiale de l'anode (kilogramme)

u : Facteur d'utilisation

Note: cette équation est valide pour n'importe quelle forme d'anode [4].

Pour la vérification finale la capacité courante d'anode est calculée et est définie comme:

$$C = m \times \varepsilon \times u$$

là où

C : Capacité courante d'anode (ampèreheure)

m : Filet par anode (kilogramme)

ε Capacité électrochimique de l'anode (Ah/Kg)

u : Facteur d'utilisation

en outre, on devrait respecter les conditions suivantes :

$$N \times C \geq I_{\text{moyen}} \times t \times 8760$$

là où

N: Nombre d'anodes

C: Capacité d'une anode(Ah)

t: La vie de conception du système de CP (années)

La durée de vie d'une anode sacrificielle :

La formule calculant la vie d'une anode s'énonce comme suit:

$$vie = \frac{M \times u}{I \times 8760}$$

Superficie de distribution de protection par l'anode

La superficie de l'acier à protéger est choisie ou évaluée à l'étape de conception; elle dépend des caractéristiques d'anode et peut être appelée comme influence d'extension de l'anode.

Si le rendement courant d'anode était au maximum , la vie du système serait courte. En outre ces techniques ne sont pas liées au paramètres complexes de la forme de structure

Pour s'assurer que l'anode choisie protégera la structure en acier entier en effectue des calculs selon plusieurs équations potentielles:

$$\Delta E_x = \Delta E_0 \times \cosh a(L-x) / \cosh aL$$

Quand $x=L$

$$\Delta E_x = \Delta E_0 / \cosh(aL)$$

Sachant que :

$$\cosh 0 = 1$$

ΔE_0 = changement de potentiel au point de drain d'anode dû à activer l'unité

ΔE_L = changement de potentiel à une distance L à partir d'une unité de protection cathodique (anode sacrificielle) due à l'activation de celle-ci.

Techniques experimentales

3.1. Préparation des échantillons

3.1.1. Cathodes

Le matériau étudié et utilisé comme cathode est une tôle en acier au carbone utilisé dans les bacs de stockage (industrie du pétrole) de désignation E24

Les échantillons sont découpés en carrés de 150mm de coté puis soudés à l'extrémité à un fil conducteur en cuivre protégé par une gaine de caoutchouc. Le cordon de soudure est ensuite protégé et recouvert de résine isolante (Araldite) pour éviter tout contact avec la solution

3.1.2. Anodes :

3.1.2.1. Elaboration des échantillons

3.1.2.1.1. Pour l'étude de l'effet de la surface des anodes sur la protection cathodique

Les échantillons sont en alliages de zinc, coulés sous forme de petits cylindres de diamètres croissants: $\Phi 10$, 15, 20, 25, 30mm et 10mm d'épaisseur à la fonderie de l'ERENAV/URENAL au niveau du port d'Alger.

3.1.2.1.1.a. Moulage

On met en œuvre la technique traditionnelle du moulage en sable en sable qui se trouve simplifiée par la possibilité de couler à découvert dans des moules en sable.

Les modèles sont usinés en bois au moyen d'un tour à bois aux dimensions voulues en prenant en considération le retrait du métal et la dépouille sur le modèle afin de faciliter le décochage de la plaque modèle ainsi que le chenal de coulée pour éviter de couler directement à l'intérieur de l'empreinte puis collés sur une plaque modèle avec une colle spéciale.

A partir de ce modèle, on réalise un moule en sable.

Le matériel de moulage est extrêmement réduit. La coulée se faisant à découvert, un seul châssis est donc nécessaire.

Le sable à utiliser est du sable siliceux aggloméré dont la teneur en argile est de 16% en masse avec 5 % de bentonite et 2 à 3 % d'eau et durcit par le dioxyde de carbone. On le choisit assez fin pour avoir une belle peau de pièce; la réduction de perméabilité qui en résulte est sans importance, étant donné que la coulée se fait à découvert. Un sable dont l'indice de finesse est de 135 avec une proportion de fines ne dépassant pas 5% en masse nous a donné de bons résultats.

Chapitre III :

La technique du moulage ne présente pas de particularité. Le modèle est d'abord posé à plat sur une plaque à l'intérieur du châssis. On applique sur le modèle un poteyage à base de graphite. Une certaine quantité de sable de contact est tamisée ensuite sur le modèle et serrée aux doigts. Le serrage du moule se continue et se termine au fouloir à main, puis le moule est retourné.

La sortie du modèle se fait autant que possible sans ébranlage pour conserver la précision des cotes. On utilise pour cela des crochets de relevage munis des écrous à oreilles, permettant une sortie lente et régulière du modèle et une empreinte parfaite sans retouche. Le moule est ensuite séché superficiellement avec une torche à gaz, ce qui lui confère une surface beaucoup plus résistante. On peut ensuite, avant coulée, saupoudrer l'empreinte avec du talc.

3.1.2.1.1.b.Fusion:

La température de fusion du zinc est de 419°C; une température de coulée de 440°C est largement suffisante. Il faut veiller à ne pas dépasser 450°C car le grain grossit alors exagérément et l'alliage devient plus fragile. De plus, à partir de cette température, la solubilité du fer dans le zinc croît très rapidement, ce qui donne lieu à la formation de mattes (composé fer-zinc riche en zinc, restant pâteux au fond du creuset). L'usure du creuset est alors beaucoup plus rapide et le fer présent dans le bain rend le métal beaucoup plus difficile à couler. Et enfin, aux températures élevées, le magnésium s'oxyde, sa teneur dans l'alliage décroît, ce qui provoque l'abaissement de la dureté.

Aucun flux n'est nécessaire pour cette opération, cependant, dans le cas de déchets particulièrement sales ou oxydés, ou encore très divisés, une épuration et une désoxydation de l'alliage sont nécessaires. On utilise alors une des nombreuses formules proposées dans le commerce, dont la composition est à base de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.

Pour la fusion, nous utilisons un four à mazout, équipé d'un creuset en graphite

3.1.2.1.1.c. Agitation:

Bien que l'agitation pendant la fusion n'affecte pas la composition de l'alliage, elle a comme conséquence l'oxydation de fusion et doit être réduite au minimum. La surchauffe entraîne souvent en perte d'aluminium et de magnésium par l'oxydation et comme conséquence une augmentation de l'ion dû à une diminution de l'action de balayage fournie par l'aluminium.

3.1.2.1.1.d. Coulée:

La meilleur technique consiste à atteindre le plus rapidement possible la température souhaitée à décrocher et à couler.

La coulée se fait à découvert, c'est à dire que le métal liquide est versé dans un canal percé en dehors de l'empreinte.

Le remplissage de l'empreinte doit toujours se faire très doucement et sans turbulences, afin d'éviter la formation de la crasse et l'entraînement de bulles d'air

Chapitre III :

3.1.2.1.1.e. Démoulage :

Le démoulage ne présente aucune difficulté particulière si ce n'est celle inhérente du fait que la température de coulée relativement basse ne désagrège pas complètement les moules qui doivent de ce fait être cassés à la main. L'opération est facile et les pièces présentent un bon état de surface et l'usinage n'est nécessaire que pour la précision des cotes.

3.1.2.1.2. Pour l'étude de l'effet de la composition des anodes sur la protection cathodique

Les échantillons sont en alliage de zinc coulés sous forme de petits cylindres de diamètre $\Phi 10\text{mm}$, 10mm d'épaisseur et de différentes compositions chimiques au département métallurgie au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique

3.1.2.1.2.a. Moulage

On met en œuvre la même technique de moulage que celle décrit précédemment qui est le moulage à découvert mais le métal est coulé dans des moules en plâtre au lieu du sable.

Les modèles sont constitués par le prototype de la pièce à obtenir. A partir de ce modèle, on réalise un moule en plâtre pour chaque échantillon (composition).

La technique de coulée dans des moules en plâtre a l'avantage de donner un meilleur état de surface et de réduire les déformations. Par ailleurs, la faible conductivité thermique du plâtre permet au métal de remplir les plus fins détails d'empreinte avant de se solidifier.

Le plâtre à utiliser est du plâtre de moulage aussi fin possible. Il est avantageusement mélangé avec certains produits réfractaires tels que : silice, kaolin.

Les plâtres sont séchés à l'air pendant environ 12 h, puis portés à l'étuve pour éliminer toute trace d'humidité. La montée en température du four doit être lente (de l'ordre de 50 à 100°C/h, suivant l'épaisseur du moule) pour éviter le fendillement des moules, mais l'étuvage ne peut être complet qu'après maintien d'environ 15h à une température égale à 200°C pour un moule de 100mm d'épaisseur. (+2h/10mm supplémentaires d'épaisseur)

3.1.2.1.2.b. Fusion:

Après avoir effectué les pesées pour chaque composition, on préchauffe le creuset à 300°C pendant 30 minutes, ensuite on élève la température à 440°C et on introduit l'aluminium au fond du creuset puis le zinc.

Une fois l'alliage fondu, on effectue une épuration et une désoxydation de l'alliage en ajoutant un flux dont la composition est à base de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.

Pour la fusion, nous utilisons un four électrique, équipé d'un creuset en graphite

3.1.2.1.2.c. Coulée:

La coulée se fait à découvert, c'est-à-dire que le métal liquide est versé dans un canal percé en dehors de l'empreinte.

Chapitre III :

Le remplissage de l'empreinte doit toujours se faire très doucement et sans turbulences, afin d'éviter la formation de la crasse et l'entraînement de bulles d'air

La coulée se fait de la même manière que celle décrite ci-dessus pour la première partie

3.1.2.1.2.d. Démoulage :

Pour démouler, il nous suffira de casser le moule en plâtre à l'aide d'un simple marteau. Les pièces présentent un très bon état de surface, bien meilleur que le moulage en sable et l'usinage n'est nécessaire que pour la précision des cotes.

3.1.3. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques :

Une fois les échantillons élaborés et finis à bonnes dimensions à l'usinage, ils sont par la suite soudés sur l'une des deux bases circulaires de chaque échantillon à un fil conducteur en cuivre protégé par une gaine de caoutchouc. Des moules cylindriques en plastique de diamètres variés suivant la dimension de chaque électrode de travail et ayant un fond amovible ont été utilisés pour l'enrobage à froid des échantillons dans une résine d'araldite. Cet enrobage a été réalisé de façon à laisser la seconde section circulaire de l'échantillon à découvert pour servir comme surface de travail qui sera mise en contact avec l'électrolyte.

Avant chaque essai, la surface de travail a été polie mécaniquement, sous circulation d'eau, au papier abrasif en carbure de silicium de grades 180P à 1200P, lavée à grande eau, immergée dans l'acétone pour dégraisser et enfin rincée à l'eau distillée.

3.2. Montage électrochimique

3.2.1. Pour la caractérisation électrochimique:

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques illustré dans la figure suivante; il comprend:

- Un potentiostat/galvanostat de type EG&G PARC (Edgerton Germeshausen & Grier Princeton Applied Research Corporation), Modèle 273A;
- Un électromètre modèle 273A;
- Un équipement informatique comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données (EG & G PARC M352 pour les essais électrochimiques).

3.2.1.1. Cellule électrochimique

La cellule utilisée dans les essais électrochimiques est un élément de la chaîne électrochimique EG & G PARC, c'est une cellule d'électrolyse en verre de conception sphérique ayant une capacité de 1000 ml et munie de cinq (05) orifices destinés à accueillir l'électrode de travail, les deux contre électrodes, l'électrode de référence et un tube en verre à deux ouvertures concentriques employé pour barbotage du gaz.

3.2.1.2. Les électrodes

De part la conception même de la cellule électrochimique, un montage à trois électrodes a été utilisé, il comprend donc trois types d'électrode:

- L'électrode de travail, représentée par la section droite libre de l'échantillon enrobé dans la résine;
- L'électrode de référence, électrode dite au calomel saturé (E.C.S.) est une électrode du deuxième genre constituée d'un métal recouvert d'un sel très peu soluble de ce métal, le tout immergé dans un sel soluble de même anion $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$ (saturé dans l'eau).

L'électrode au calomel saturé est très stable et bien reproductible, et sa composition est constante, par conséquent son potentiel est fixe, il est de $0,2412 V$ à $25^\circ C$ par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (E.N.H).

L'extrémité de cette électrode se termine par un tube capillaire fin appelé "Capillaire de Luggin-Haber" conçu de façon à être placé à proximité de l'électrode de travail à environ, trois fois le diamètre du capillaire afin de diminuer la fraction de la chute ohmique due à la résistance non compensée R_u de la solution électrolytique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

- L'électrode auxiliaire (ou contre-électrode) est formée par deux tiges en graphite (de diamètre $0,6\text{cm}$ et de longueur 30cm dont le tiers est immergé dans la solution) placés symétriquement de part et d'autre de l'axe électrode de travail/électrode de référence.

C'est un électrode du premier genre inattaquable, constituée d'un matériau inerte qui ne sert que d'échangeur d'électrons. Sa grande surface, comparativement à celle de l'électrode de travail lui permet de supporter, une densité de courant beaucoup plus faible que celle qui traverse cette dernière, pour un même courant qui parcourt la cellule, par conséquent elle subit toujours une faible polarisation ce qui provoque une répartition dissymétrique des lignes de champ électrique entre les deux électrodes (électrodes de travail et auxiliaire), les lignes de champ se trouvent ainsi très concentrées près de l'électrode de travail, ce qui conduit à la localisation de la résistance non compensée de la solution (R_u) au voisinage immédiat de celle-ci, de ce fait R_u devient pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule.

Mis à part le design de la cellule électrochimique qui permet de diminuer d'une façon considérable la résistance non compensée de la solution R_u , le potentiostat/galvanostat utilisé (EG&G modèle 273 A) est équipé d'un dispositif qui lui permet de corriger l'erreur de potentiel due à la résistance R_u . Cette erreur de potentiel exprimée par le produit $R_u \cdot i$ devient significative lorsque le courant i devient important (par exemple en électrolyse) ou bien quand la partie non compensée de la résistance de la solution R_u est grand (par exemple dans l'eau pure ou dans les solvants organiques).

Les méthodes utilisées pour parer à ce problème sont principalement:

La compensation par réaction

La compensation par interruption périodique du courant

La première méthode consiste à additionner à l'entrée du potentiostat une d.d.p. de correction proportionnelle au courant.

Chapitre III :

La seconde méthode consiste en un système d'interruption de courant de très courtes durées ($< 200 \mu\text{sec}$) d'une façon périodique. La lecture du potentiel après $5 \mu\text{sec}$ ne prend donc pas en compte la valeur du terme ($R_w \cdot i$) qui s'annule avec l'interruption du courant. Après avoir fait 32 mesures, le potentiostat calcule la valeur de l'erreur sur le potentiel E_{err} due à la résistance (R_w) et la corrige en conséquence.

3.2.1.3. La solution électrolytique

La solution électrolytique utilisée dans les différents essais électrochimiques est une solution de NaCl de concentration 100g/l et à pH acide égal à 3.

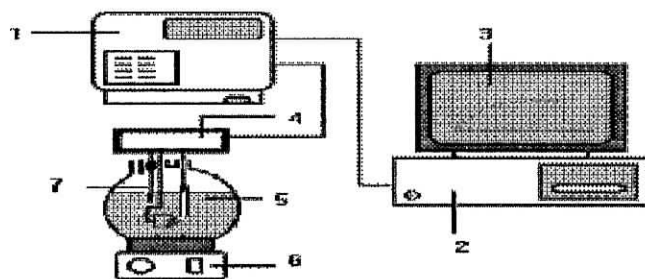


Fig. I a. Cellule électrochimique

- 1: écran
- 2: micro-ordinateur
- 3: écran d'ordinateur
- 4: agitateur magnétique
- 5: électrode

3.2.2. Pour les essais de protection cathodique:

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit dans le §2.1, il diffère cependant au niveau de la cellule électrochimique

3.2.2.1. Cellule électrochimique

La cellule utilisée dans les essais électrochimiques est un bac d'électrolyse en époxy (polymère) de conception parallélépipédique ayant une capacité de 5000 ml, accueillant l'électrode de travail (cathode en acier doux), une contre électrode (anode en alliage de zinc) et l'électrode de référence au calomel saturé.

3.2.1.2. Les électrodes

De part la conception même de la cellule électrochimique, un montage à trois électrodes a été utilisé, il comprend donc trois types d'électrode:

Chapitre III :

- L'électrode de travail;
- L'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.)
- L'électrode auxiliaire

3.2.2.3. La solution électrolytique

La solution électrolytique utilisée dans les différents essais électrochimiques est une solution de NaCl de concentration 100g/l et à pH acide égal à 3.

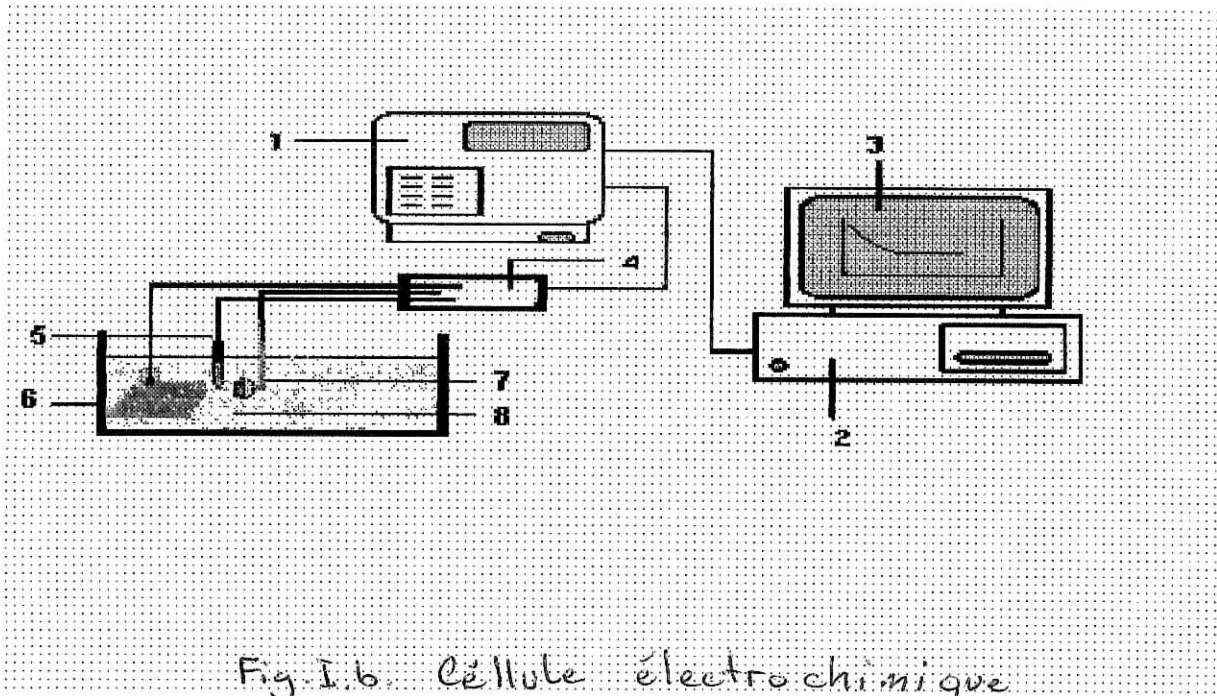


Fig. I.6. Cellule électrochimique

3.3. Méthodes de caractérisation électrochimique

3.3.1. Mesure de potentiel d'équilibre (E_{corr})

L'opération consiste à suivre, à circuit ouvert, l'évolution, en fonction du temps, du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence.

Cet essai a pour but de déterminer le temps de stabilisation et le potentiel E_{corr} du système à l'abandon

On ne doit immerger l'échantillon que lorsqu'on est prêts à commencer la mesure

L'expérience indique le temps auquel le E_{corr} vient à l'équilibre

Les données peuvent être employées pour caractériser un système d'essai et comme données d'entrée pour les autres essais électrochimiques

3.3.2. Méthode potentiodynamique:

L'analyse des relations entre l'intensité du courant i , la tension E et le temps t à l'interface électrode / électrolyte constitue le point de départ pour toute étude du comportement électrochimique d'un matériau métallique en contact avec une solution électrolyte.

Chapitre III :

En pratique la relation $i - E - t$ peut être établie en enregistrant les courbes intensité - temps pour différents potentiels appliqués à l'électrode et de construire une surface tridimensionnelle intensité - temps - potentiel, cependant une telle manipulation demande un travail considérable à la fois du point de vue expérimental et celui de l'analyse des résultats, car ceci nécessite la réalisation de l'expérience pour toute une gamme de potentiels afin de pouvoir balayer la totalité de la zone de tensions, à explorer, avec un pas de l'ordre du millivolt ; ajouter à cela le fait que chacune de ces expériences doit être reconduite plusieurs fois afin de s'assurer de sa reproductibilité.

Pour éviter cet inconvénient, il suffit de réaliser, en une seule manipulation, la courbe intensité - potentiel en appliquant à l'électrode un balayage linéaire, à une vitesse constante, d'une gamme de potentiels dans le domaine désiré (figure II.6) l'expression du potentiel appliqué $E(t)$ à tout instant t est :

$$E(t) = E_i + v. t$$

Où:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_i : \text{potentiel initial (V)} \\ v : \text{vitesse de balayage du potentiel (V.s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

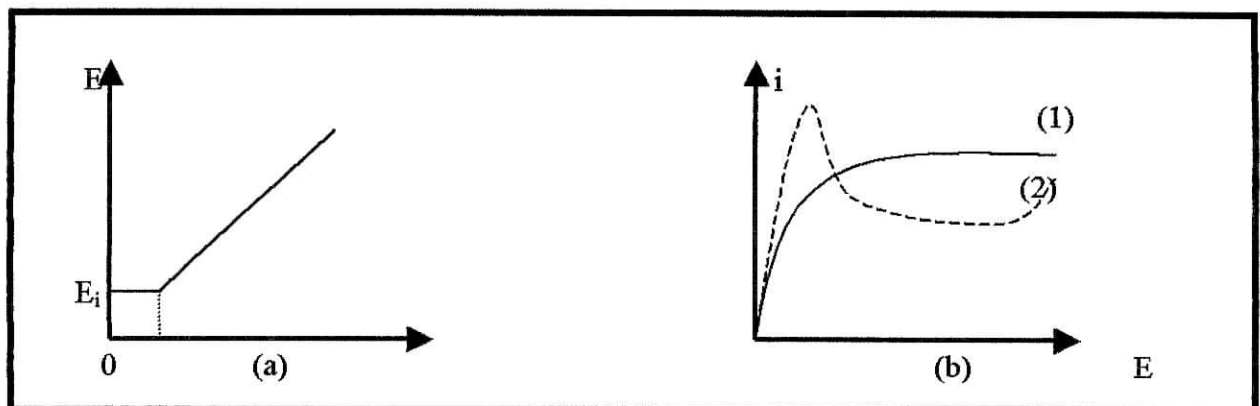


Fig.II.6. schéma représentant la méthode potentiodynamique

La vitesse de balayage du potentiel doit être faible dans la mesure du possible afin de permettre à l'équilibre de s'installer à chaque instant.

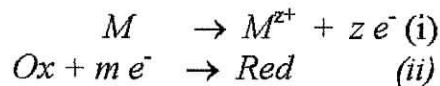
La zone de potentiel couverte par le balayage est choisie au voisinage du potentiel de corrosion pré-défini dans la première méthode (E_{corr}) de telle sorte qu'on puisse faire apparaître tous les phénomènes étudiés, le balayage s'étend donc aussi bien à la zone cathodique qu'à la zone anodique, passant par le potentiel de dissolution (ou potentiel de corrosion).

Etant donné que le seul phénomène se produisant pendant le balayage de potentiel est la dissolution au potentiel de corrosion, nous nous limitons au tracer des courbes de tafel traçant l'évolution E-i au voisinage de la zone de dissolution.

Chapitre III :

Méthode de Tafel.

Si nous considérons la réaction de corrosion suivante :



Dans ce cas, la relation entre le courant traversant l'interface électrode / électrolyte et le potentiel appliqué, dans le cas de la corrosion d'un métal M par un oxydant Ox , est donnée par l'équation (I.7) (se rapporter à la partie b de la section I.3.2.2. du premier chapitre).

Soit $\eta = E - E_{corr}$ la polarisation, alors l'équation de Butler - Volmer simplifiée s'écrit :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_{a,i}}\right) - \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_{c,ii}}\right) \right]$$

La méthode de *Tafel* s'applique à la zone de potentiel où les réactions d'électrode sont contrôlées uniquement par le transfert de charge. Dans cette zone, en s'écartant légèrement de l'équilibre de façon à s'éloigner jusqu'au domaine où la réaction retour est négligeable, selon qu'on se trouve d'un coté ou de l'autre de l'équilibre, deux cas se présentent :

Pour des surtensions positives, on se situe dans le "domaine de Tafel anodique", dans ce cas le terme $\exp\left(\frac{-\eta}{\beta_{c,ii}}\right)$ correspondant aux réactions cathodiques négligeable, dans l'équation (II.1) devient

$$i(\mu)_{\eta \gg 0} = i_a = i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{a,i}}\right) \quad \text{II.2}$$

en passant aux logarithmes l'équation (II.2) devient :

$$\ln i_a = \ln i_{corr} + \frac{\eta}{\beta_{a,i}}$$

en réarrangeant cette expression nous obtenons :

$$\eta = -\beta_{a,i} \cdot 2,303 \log i_{corr} + \beta_{a,i} \cdot 2,303 \log i_a$$

si on pose :

$$\begin{aligned} a_a &= -2,303 \cdot \beta_{a,i} \cdot \log i_{corr} \\ b_a &= 2,303 \cdot \beta_{a,i} \end{aligned}$$

où a_a et b_a sont appelées constantes de Tafel anodiques, dans ce cas, l'équation (II.3) devient :

$$\eta = a_a + b_a \cdot \log |i_a|$$

Chapitre III :

Pour les surtensions négatives, on se situe dans le "domaine de Tafel cathodique", dans ce domaine le terme $\exp\left(\frac{\eta}{\beta_{a,i}}\right)$ correspondant aux réactions cathodiques est négligeable, dans l'équation (II.1), devant le second correspondant aux réactions cathodique, alors dans ce cas l'équation(II.1) se réduit à :

$$i(\eta)_{\eta \ll 0} = i_c = -i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_{c,ii}}\right)$$

par un raisonnement analogue à celui du cas précédent nous obtenons :

$$\eta = a_c + b_c \cdot \log|i_c|$$

avec :

$$a_c = 2,303 \cdot \beta_{c,II} \cdot \log i_{corr}$$

$$b_c = 2,303 \cdot \beta_{c,II}$$

où a_c et b_c sont les constantes de Tafel cathodiques.

La présentation graphique du logarithme de la densité de courant en fonction de la surtension a l'allure de deux droites incurvées au voisinage du potentiel d'équilibre (voir figure II.7.). Les deux droites sont appelées, selon le domaine où elles se trouvent, droites de Tafel cathodique et anodique.

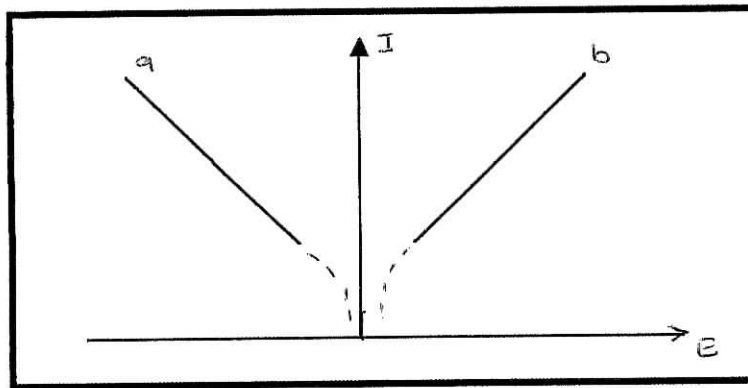


Figure II.7. Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel.

L'extrapolation de la courbe de polarisation mesurée dans le domaine de Tafel au potentiel de dissolution E_{corr} révèle la densité du courant de corrosion i_{corr} . L'inverse de la pente de ces droites donne les constantes de Tafel b_a et b_c .

La méthode de **résistance de polarisation**, par contre, permet la détermination de i_{corr} . L'inverse en procédant à une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion E_{corr} et ceci tout en économisant du temps et de la matière.

On rappelle l'équation de Butler – Volmer simplifiée, dans le cas de la corrosion :

Chapitre III :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_{a,i}}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_{c,ii}}\right) \right]$$

au voisinage immédiat de E_{corr} :

$$E \approx E_{corr} \rightarrow \eta = E - E_{corr} = 0$$

Afin de simplifier la forme exponentielle, on utilise le développement limité de celle-ci au voisinage de zéro en négligeant les termes d'ordre supérieur.

$$\exp(a) = \left|_{x \rightarrow 0} 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x. \right.$$

donc pour $\eta \approx 0$, l'équation (II.1) devient :

$$i(\eta)\eta \approx 0 = i_{corr} \cdot \left[1 + \frac{\eta}{\beta_{a,i}} - \left(1 - \frac{\eta}{\beta_{c,ii}} \right) \right]$$

après réarrangement nous obtenons :

$$\eta = \frac{i(\eta)\eta \approx 0}{i_{corr}} \cdot \left[\frac{\beta_{a,i} \cdot \beta_{c,ii}}{\beta_{a,i} + \beta_{c,ii}} \right]$$

de cette équation nous dégagons l'expression de la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{dE}{dI} \Big|_{E \approx E_{corr}} = \frac{d\eta}{di} \Big|_{\eta \approx 0} = \frac{i}{i_{corr}} \cdot \frac{\beta_{a,i} \times \beta_{c,ii}}{\beta_{a,i} + \beta_{c,ii}}$$

Ainsi nous obtenons l'équation de Stern et Geary, en fonction des coefficients de Tafel et de la résistance de polarisation, pour les faibles polarisations ($< 10 \text{ mV}$) :

$$i_{corr} = \frac{\beta_{a,i} \cdot \beta_{c,ii}}{\beta_{a,i} + \beta_{c,ii}}$$

en fonction des constantes de Tafel b_a et b_c , l'équation de Stern et Geary devient :

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

La résistance de polarisation est tirée directement de la courbe de polarisation qui, au voisinage du potentiel de corrosion, se présente comme une droite de pente R_p (figure II.8.).

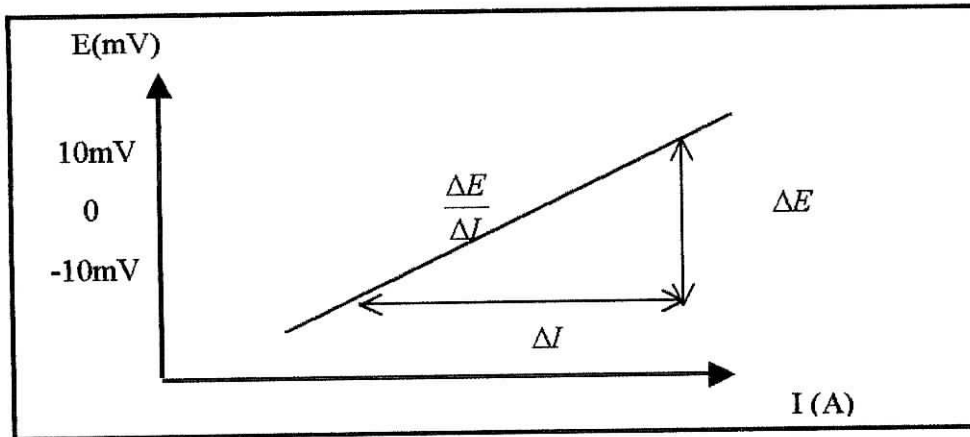


Figure II Représentation schématique de la courbe de résistance de polarisation.

3.4. Méthodes de caractérisation des produits de réactions

Observation au microscope optique:

En vue d'observer les changements opérés au cours des essais électrochimiques sur les échantillons en aciers et en alliage de zinc nous procédons aux observations macrographiques au microscope optique

Le microscope utilisé est un microscope fonctionnant par réflexion de la lumière

Les parties essentielles de ce microscope sont:

- Une platine orientable destinée à recevoir l'échantillon
- Un dispositif d'éclairage
- Un dispositif d'observation, constitué d'un oculaire et d'un objectif

Le grossissement total produit par l'objectif limité à 1000 fois. A ce grossissement on observe une image floue, c'est l'effet du brouillard qui est du à la lumière réfléchie pour atténuer cet effet de contraste interférentiel qui permet de révéler les différences de niveau très faibles sur les surfaces polies, mais il permet aussi une netteté meilleure.

1. Analyses des échantillons

Afin d'identifier les différents échantillons en acier au carbone et en zinc, nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation.

Pour l'acier:

Les échantillons en acier au carbone ont été analysés par la spectrophotométrie et l'étude macrographique par l'examen métallographique au microscope optique.

Pour le zinc:

Les différents échantillons de zinc ont été d'analysé par fluorescence aux rayons X et l'étude macrographique par l'examen métallographique au microscope optique.

1.1. Analyses chimiques:

Cathodes:

L'acier étudié de nuance E 24 est utilisé dans la fabrication des tubes de transport est les bacs de stockage de produits pétroliers. La fabrication est réalisée par l'entreprise ANABIB de Réghaia pour le compte des entreprises SONATRACH, SONELGAS, NAFTAL et NAFTEC.

Composition chimique de la nuance

Tableau IV.1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier E 24

Eléments	C	Mn	Si	S	P	Al
% massique	0.225	0.930	0.180	0.041	0.038	0.029

Nous remarquons à travers cette composition chimique un pourcentage relativement élevé de manganèse pour l'acier (environ 1 %). Cette teneur est une caractéristique de l'acier au carbone utilisé pour la fabrication des pipelines et des bacs de stockage.

Pour le soufre et le phosphore, leur teneur est très faible car ces deux éléments sont nocifs pour l'acier et leur présence en grande quantité peut provoquer des effets indésirables.

La teneur en carbone 0.225 % pour l'acier E 24 est relativement faible. Elle rentrent dans la fourchette des aciers destinés à la fabrication des pipelines et les bacs de stockage car la présence du carbone en pourcentage élevé accélère la corrosion et rend la soudabilité difficile.

Chapitre IV

Anodes:

L'analyse par la spectrométrie de fluorescence aux rayons X de la composition chimique des échantillons de Zinc a été réalisée au C.R.D.(Centre de Recherche et Développement) affilié à SONATRACH.

Les échantillons représentent respectivement:

Echantillon A: zinc de première fusion élaboré à l'entreprise de métallurgie et de transformation des métaux non ferreux d Ghazaouet (METANOF)

Echantillon B: alliage de zinc élaboré à la fonderie de l'Entreprise Nationale de Réparation Navale d'Alger (ERENAV) à base du zinc de METANOF.

Echantillon 1, 2, 3, 4, 5: alliages de zinc élaborés au département métallurgie au sein de l'Ecole Nationale Polytechnique à base du zinc de METANOF au quel nous avons ajouté des aditions d'aluminium.

Tableau IV.2 : Composition chimique en pourcentage massique des échantillons de Zinc

Eléments Chimiques	Echantillon A	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5
<i>Al</i>	-	0.080	0.170	0.350	0.570	0.770
<i>Fe</i>	0.017	0.014	0.015	0.011	0.013	0.011
<i>Mg</i>	0.015	0.012	0.012	0.013	0.0135	0.014
<i>Cd</i>	0.034	0.034	0.032	0.033	0.033	0.032
<i>Cu</i>	0.011	0.010	0.011	0.012	0.010	0.011
<i>Pb</i>	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006
<i>Si</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Autres</i>	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
<i>Zn</i>	Le reste	Le reste	Le reste	Le reste	Le reste	Le reste

Discussion

L'échantillon A présente une teneur élevée en fer par rapport aux limites autorisées pour les anodes sacrificielles en zinc car par la présence de fer dans l'alliage de zinc il a été observé qu'il se formait deux couches des produits de corrosion, l'interne étant plus dense et contenant un dépôt noir adhérent en quantité proportionnelle à la teneur en fer

Chapitre IV

Pour les échantillons 1,2,3,4 et 5 nous avons ajouté respectivement 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6% et 0.8% d'aluminium au cours de l'élaboration

Nous constatons une diminution des teneurs d'aluminium par rapport aux additions initiales dues au fait que:

Nous n'avons pas calculé les pertes au feu

La densité de l'aluminium est plus faible que celle du zinc ce qui conduit à la remontée de l'aluminium en haut du bain de fusion et à la formation de d'oxyde d'aluminium au contact de l'air.

Combinaison de l'aluminium avec le fer pour former un précipité de Fe-Al

Une diminution des teneurs en Fer due à la combinaison avec l'aluminium et à la formation de mattes (composé fer-zinc riche en zinc, restant pâteux au fond du creuset)

Partie A:

Influence de la surface anodique sur la protection cathodique

A.1. Ecorr: Mesure du potentiel à l'abandon

Echantillon	Temps d'immersion (s)	Potentiel à l'abandon (mV/ECS)	Evolution
Acier (E24)	4000	-660	Cathodique
10	4000	-710	Cathodique
15	4000	-719	Cathodique
20	4000	-721	Cathodique
25	4000	-724	Cathodique
30	4000	-704	Cathodique

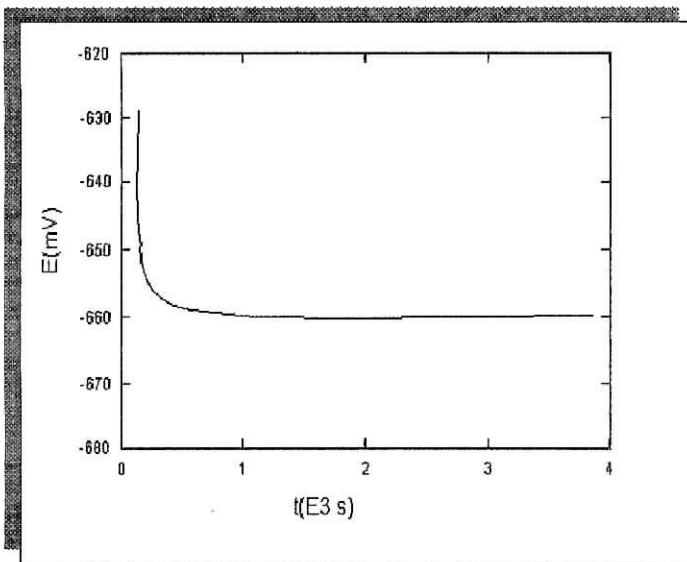


Figure IV.1.a. potentiel à l'abandon de l'acier non protégé

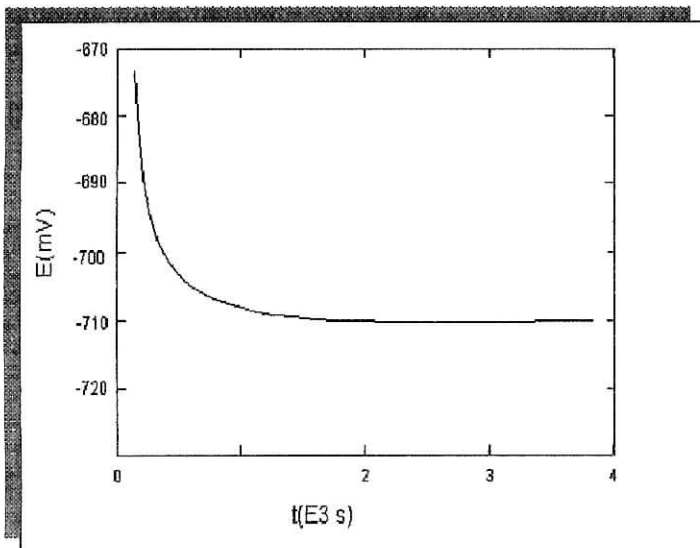


Figure IV.1.b. potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc de diamètre 10mm

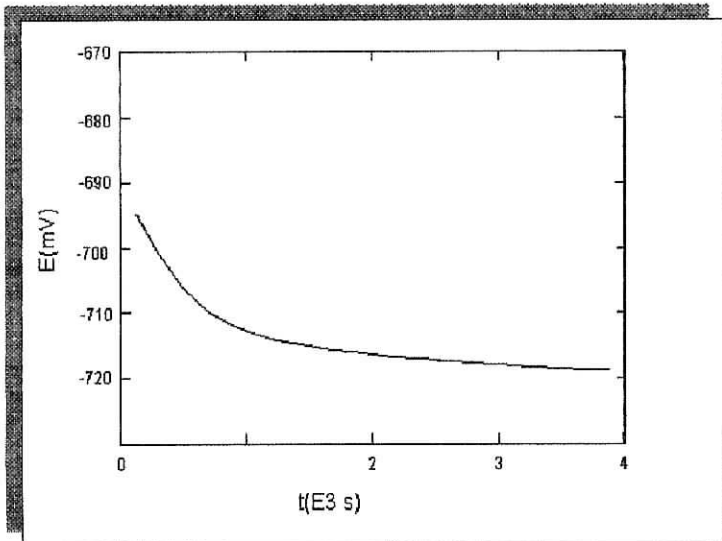


Figure IV.1.c. potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc de diamètre 15mm

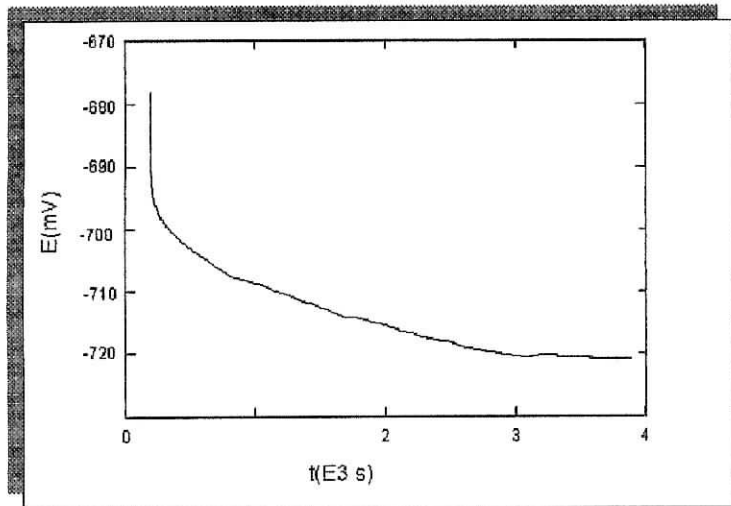


Figure IV.1.d. potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc de diamètre 20mm

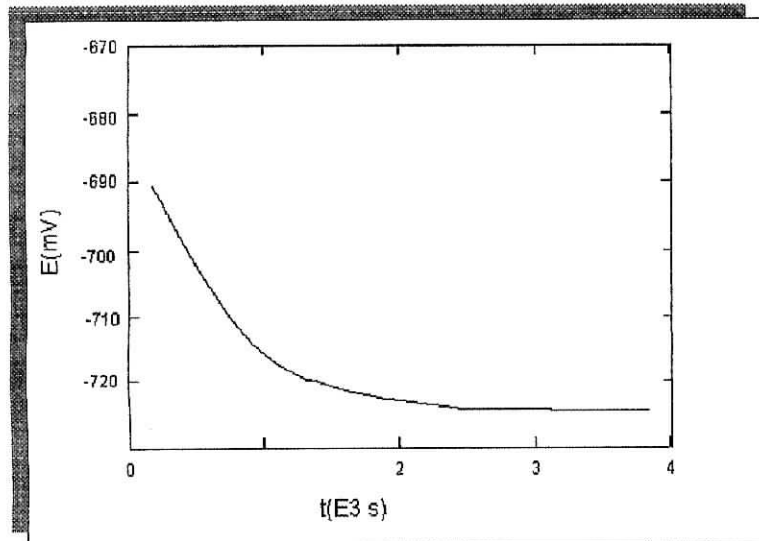


Figure IV.1.e. potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc de diamètre 25mm

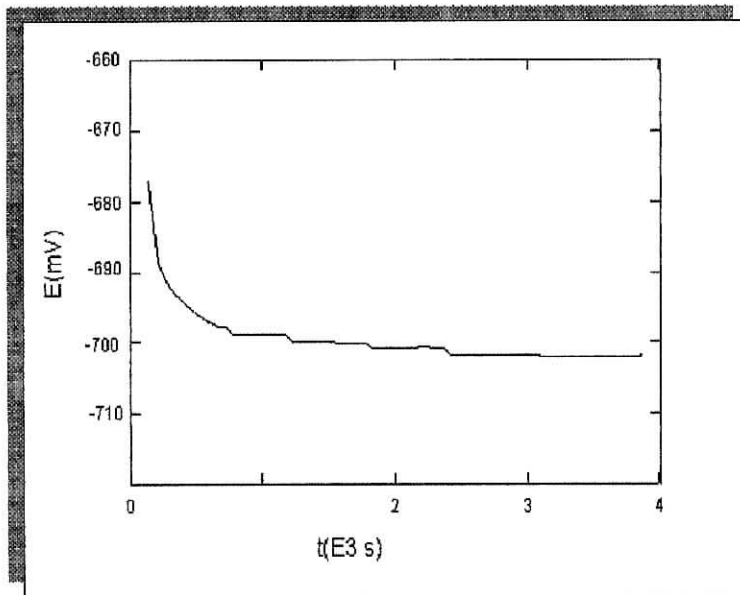


Figure IV.1.f. potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc de diamètre 30mm

Discussion

L'électrode met un certain temps avant d'atteindre son potentiel d'équilibre

A circuit ouvert, l'échange électronique entre l'électrode et la solution se fait à la faveur des chocs efficaces des formes oxydées ou réduites avec la surface de l'électrode.

Au début de l'immersion, le nombre de chocs efficaces de la forme oxydée est statiquement plus élevé que celui de la forme réduite et, par conséquent, la réduction de Ox est plus favorisée que l'oxydation de Red , ce qui explique le fait que le potentiel devient de plus en plus négatif, cela veut dire que les zones d'attaque anodiques vont se développer à la surface de l'échantillon.

Mais la réduction de Ox fait augmenter, à l'interface métal/solution, le nombre d'ions Red au détriment de celui de Ox ce qui, par voie de conséquence, augmente le nombre chocs efficaces de Red et diminue et la vitesse d'oxydation augmente jusqu'à ce que les deux vitesses deviennent égales. Lorsque l'égalité des vitesses est réalisée, on dit que l'interface a atteint un état d'équilibre.

L'état d'équilibre est caractérisé par un potentiel constant, appelé potentiel d'équilibre.

Un potentiel d'équilibre doit être mesuré avec beaucoup de soins, car de lui dépend le choix de l'intervalle de potentiel dans lequel l'électrode sera polarisée.

A.2 Influence du rapport des aires anode/cathode

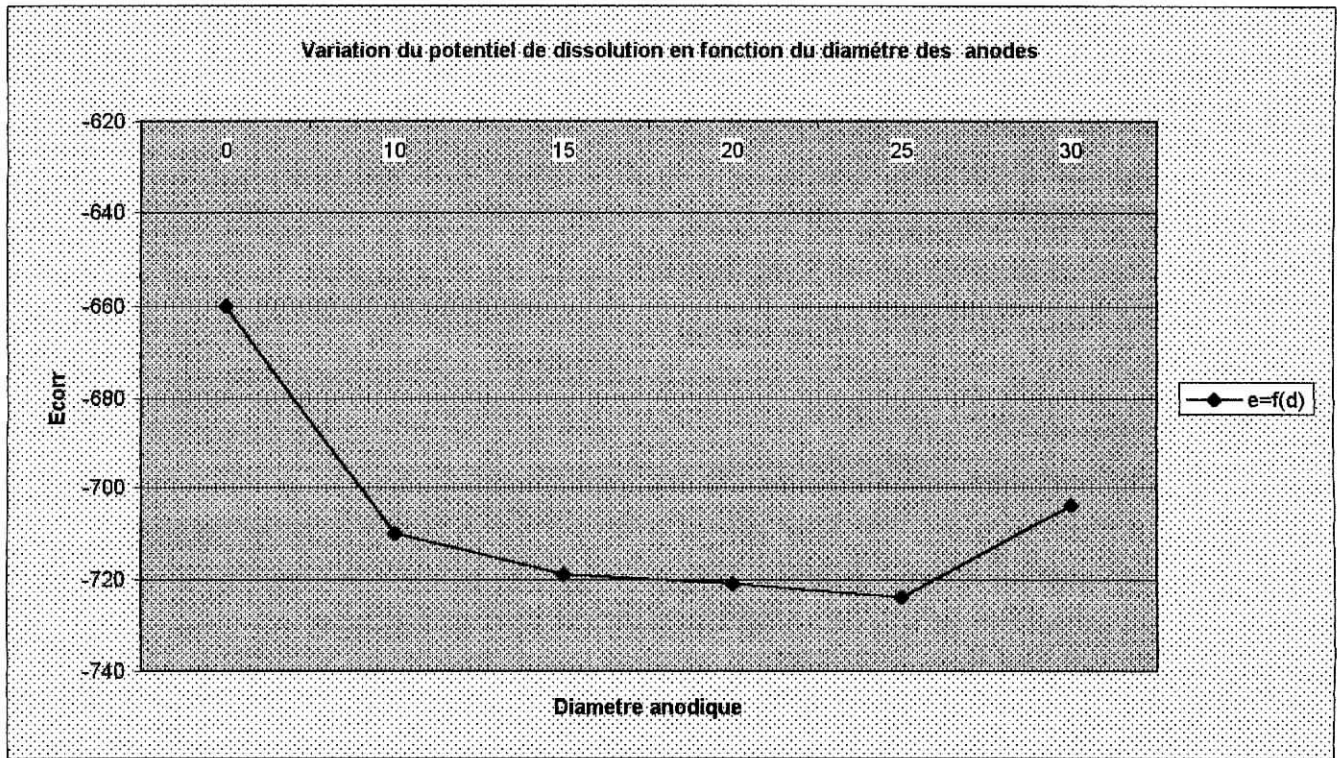


Figure. VI.2. a. Variation du potentiel de l'acier protégé en fonction du diamètre de l'anode sacrificielle

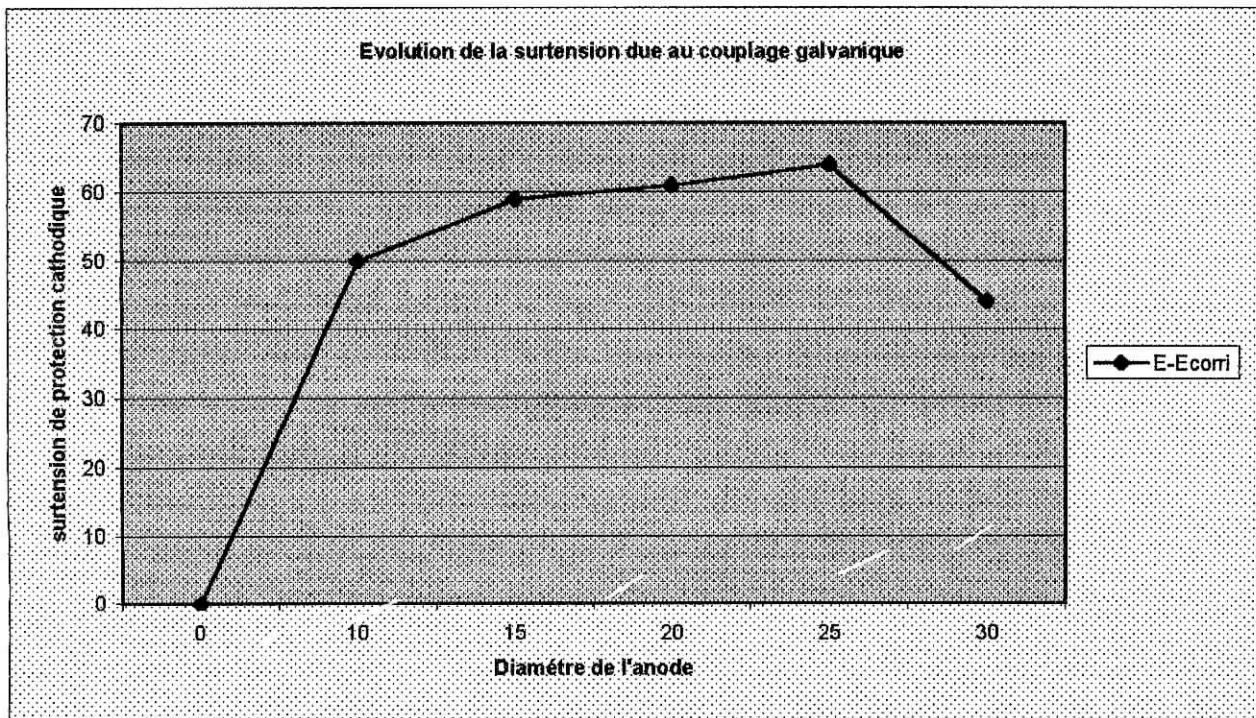
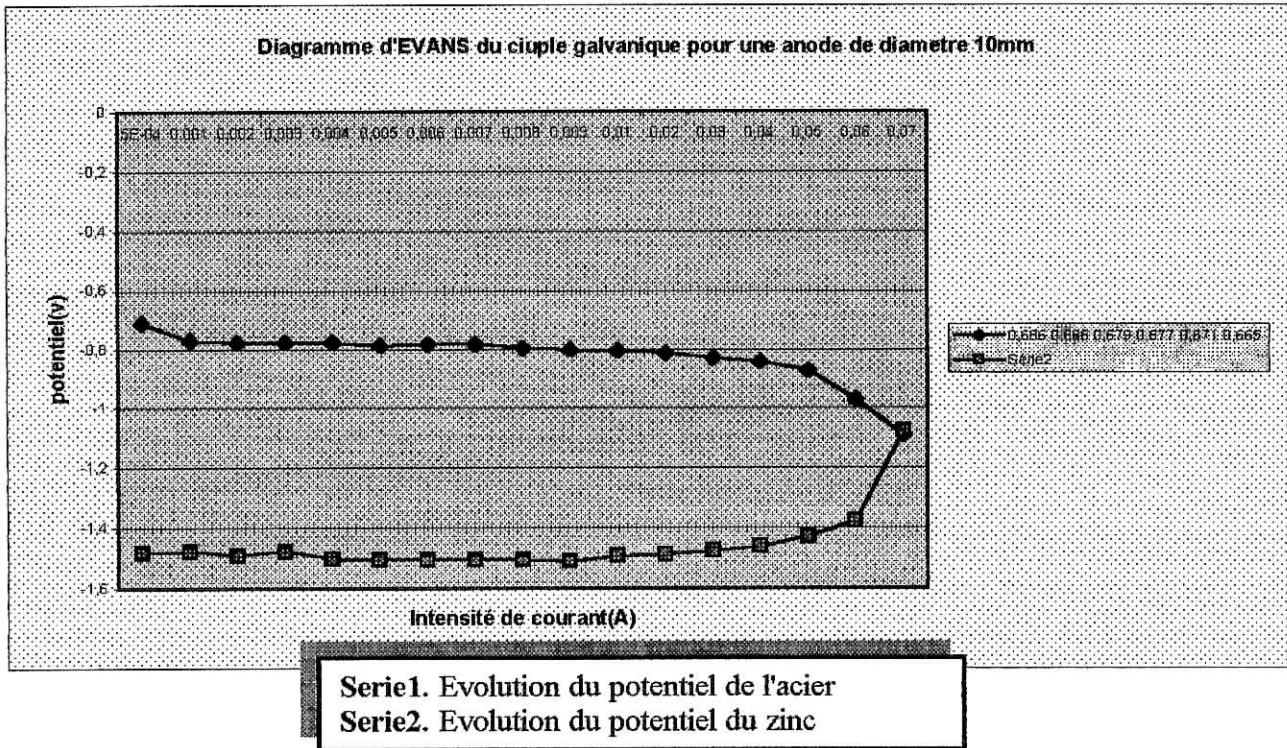


Figure. VI.2.b. Variation de la surtension de protection en fonction du diamètre de l'anode sacrificielle

L'effet d'une couplage galvanique en but d'une protection cathodique par anodes sacrificielles dépend de façon très importante du rapport des aires des surfaces de l'anode et de la cathode. Cela paraît sur la *figure.VI.2.a*, où l'on a présenté la variation du potentiel de l'acier en fonction du diamètre des anodes ($S_a = \frac{\pi d_a^2}{4}$)

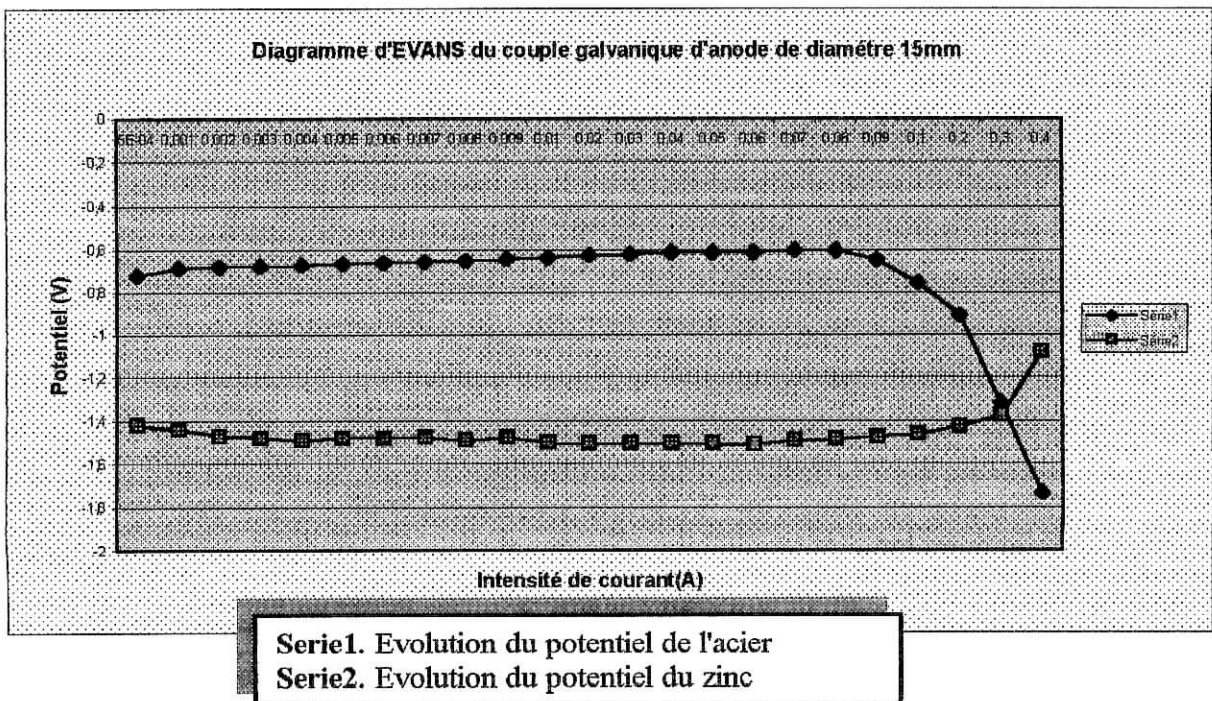
On y constate que, à surface donné de la cathode, plus l'aire de l'anode est faible plus le potentiel de dissolution est élevé et proche du potentiel de corrosion et moins la protection est efficace.



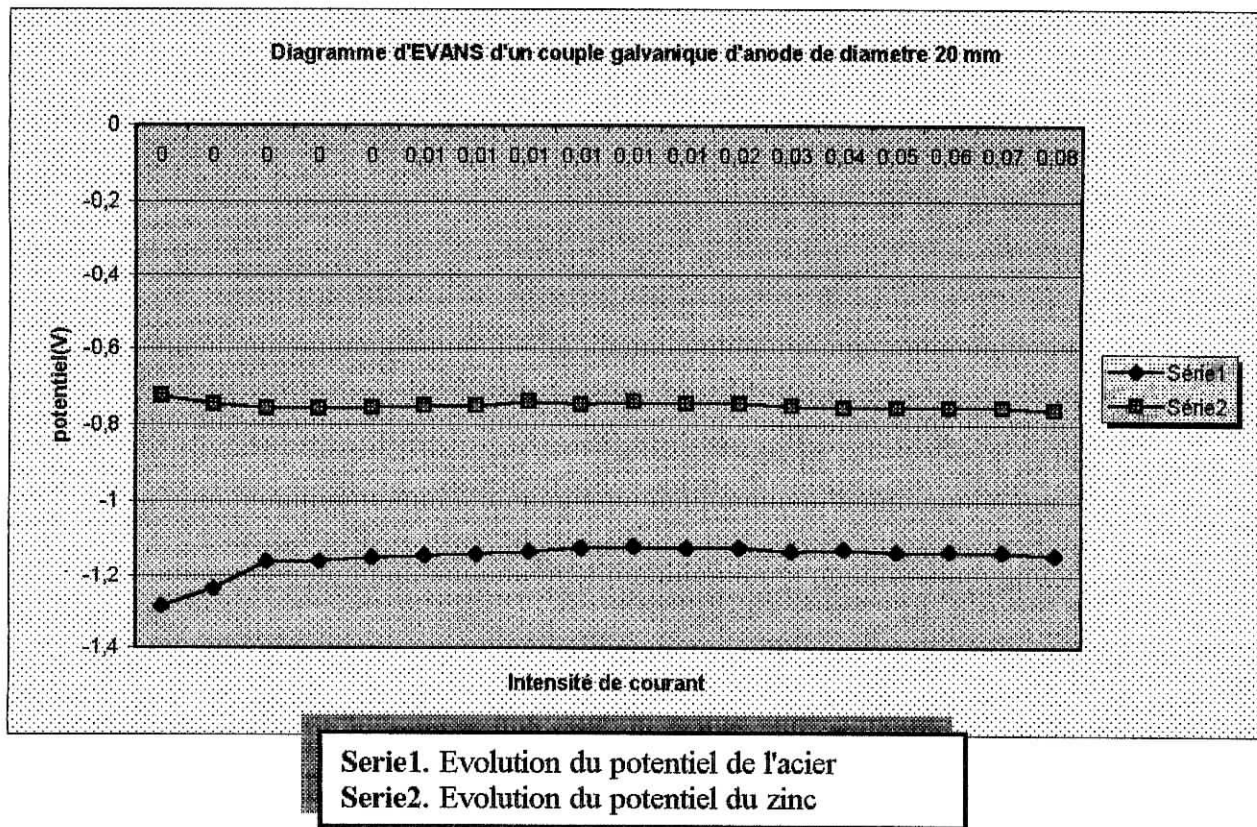
La polarisation anodique est prédominante et celle de la cathode négligeable.

Avec une résistance intérieur faible, l'intensité maximum de surface de courant débitée par la pile dépend de la surface anodique.

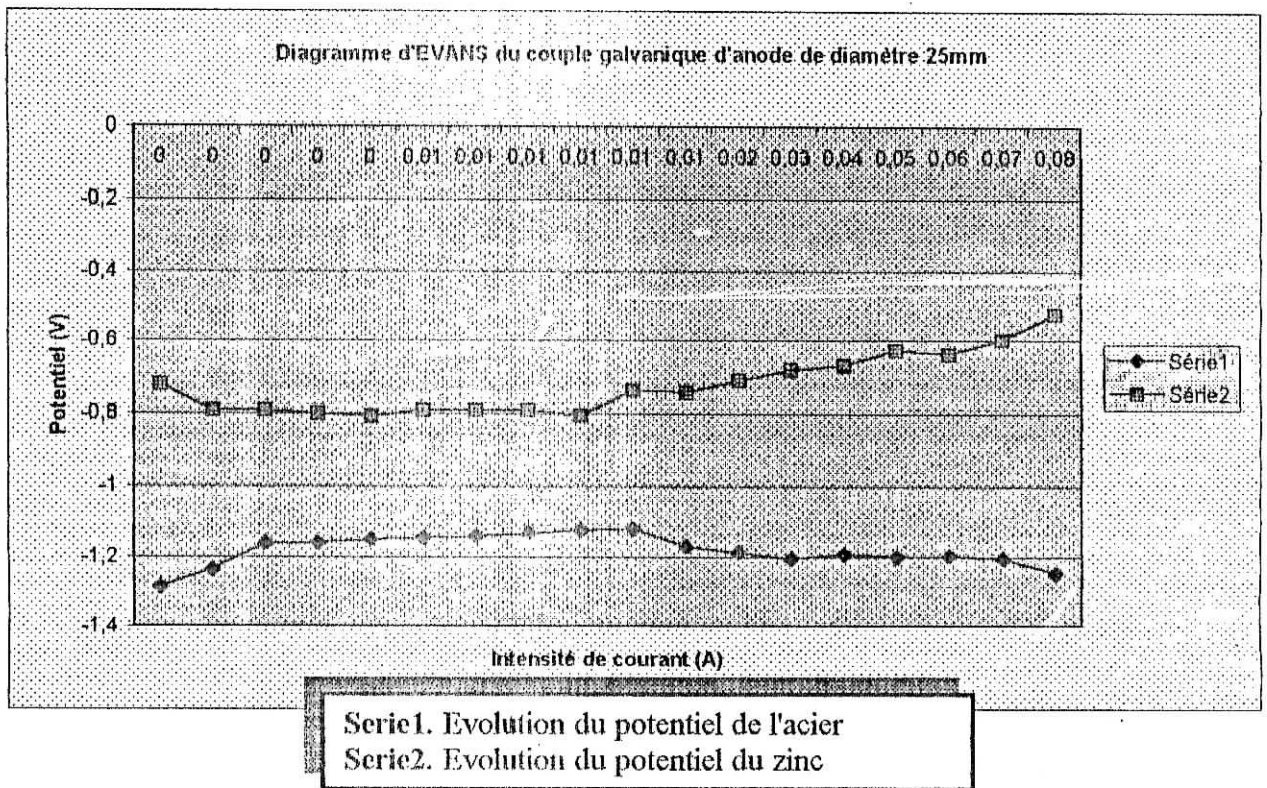
On dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique.



Même chose que pour le diamètre 10 sauf que là, le potentiel est plus bas et l'intensité de courant est plus élevée que pour le diagramme précédent



La polarisation des deux électrodes est négligeable, l'intensité du couple galvanique est alors uniquement conditionnée par la résistance ohmique de la pile (contrôle par résistance)



Pour le diamètre 25mm nous constatons une diminution de la courbe de potentiel du zinc et une augmentation de la courbe de potentiel de l'acier due au fait que l'anode de zinc se passive et ne protège plus l'acier dont le potentiel passe dans sa zone corrosion (d'après le diagramme de POURBAIX), ceci confirme le fait que le

Échantillon	E à l'abandon (V)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A)	Évolution
Acier (E24)	-0.660	-0.660	-	Cathodique
10	-0.710	-1.087	0.07	Cathodique
15	-0.719	-1.330	0.30	Cathodique
20	-0.721	-	-	Cathodique
25	-0.724	-	-	Cathodique

En représentant les digrammes d'Evans d'un même couple galvanique pour des valeurs différentes de la surface de l'anode S_A

On y constate que, à surface donné de la cathode, plus l'aire de l'anode est faible plus le potentiel du couple est élevé et plus la vitesse de corrosion de l'anode est grande.

Aux environs du potentiel du couple galvanique, la réaction anodique sur l'anode et la réaction cathodique sur la cathode obéissent à la loi de Tafel ce qui implique que la réaction cathodique sur l'anode et la réaction anodique sur l'anode soit négligeable, soit:

- sur l'anode $b_a^A \cdot \log i_a^A - b_a^A \cdot \log i_{cor}^A = E - E_{cor}^A$
- sur la cathode $b_c^C \cdot \log i_c^C - b_c^C \cdot \log i_{cor}^C = E_{cor}^C - E$

où les indices "cor" se réfèrent au potentiel et au courant de corrosion des matériaux A et C en l'absence de couplage et b_a^A et b_c^C sont les coefficient de Tafel de la réaction anodique sur l'anode et de la réaction cathodique sur la cathode. On montre aisément que le potentiel de couplage et la densité de courant et de corrosion de l'anode couplé sont donnés par :

$$E^{cpl} = \frac{b_a^A \cdot b_c^C}{b_a^A + b_c^C} \log \left(\frac{S_c \cdot i_{cor}^C}{S_a \cdot i_{cor}^A} \right) + \frac{b_a^A E_{cor}^C + b_c^C E_{cor}^A}{b_a^A E_c + b_c^C E_a}$$

$$\log \left[\frac{i^A(E^{cpl})}{i_{cor}^A} \right] = \frac{1}{b_a^A + b_c^C} \left[b_c^C \cdot \log \left(\frac{S_c \cdot i_{cor}^C}{S_a \cdot i_{cor}^A} \right) + E_{cor}^C - E_{cor}^A \right]$$

Ces deux relations mettent en évidence ou confirme les points suivant :

Plus petit est le rapport S_A/S_C plus élevé est le potentiel de couplage, est plus grande la vitesse corrosion sur l'anode,

Plus grand est l'écart entre le potentiel de corrosion des deux éléments du couple, plus grand est l'effet du couplage. L'effet du couplage galvanique sera donc d'autant plus fort que la réaction cathodique est limitante pour la cinétique de corrosion de l'anode. Par contre, si la réaction cathodique est très rapide sur la surface des deux matériaux A et C les deux potentiels de corrosion de A et C seront très voisins du potentiel d'équilibre de la réaction cathodique et l'effet d'un couplage galvanique sera très faible.

Seront donc particulièrement dangereux en corrosion, et couplage galvanique ou une petite anode est entouré par une grande cathode et ceux ou la réaction cathodique est très limitante sur l'anode. On notera que la cathode peut ne pas être un métal corrodable, n'est même un métal. Ainsi le couplage d'un alliage métallique avec du carbone conducteur sur lequel l'oxygène se réduit facilement, est une situation très défavorable, qui favorisent en particulier la corrosion localisé des aciers inoxydable en milieux chlorurés

Partie B:

Influence des additions d'aluminium sur le rendement de la protection cathodique

B.1 Mesure du potentiel à l'abandon

Tableau IV.1. potentiel à l'abandon

Echantillon	Temps d'immersion (s)	Potentiel à l'abandon (mV/ECS)	Evolution
Acier (E24)	4000	-660.0	Cathodique
A	4000	-664.4	Cathodique
1	4000	-665.9	Cathodique
2	4000	-678.0	Cathodique
3	4000	-720.0	Cathodique
4	4000	-715.8	Cathodique
5	4000	-680.0	Cathodique

Courbes

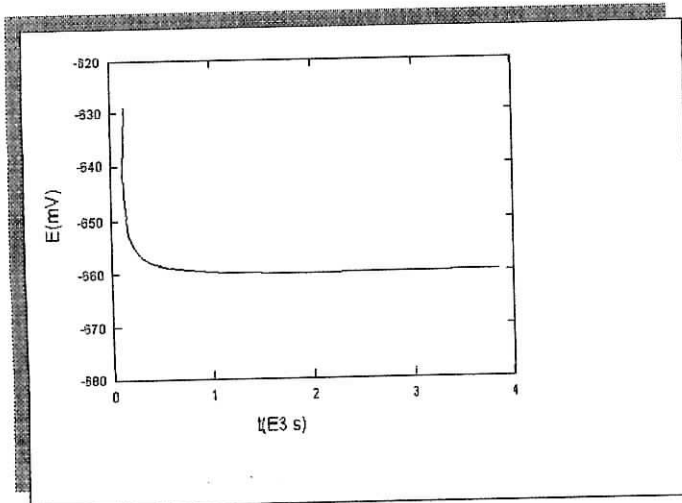


Figure IV.2.a. potentiel à l'abandon de l'acier non protégé

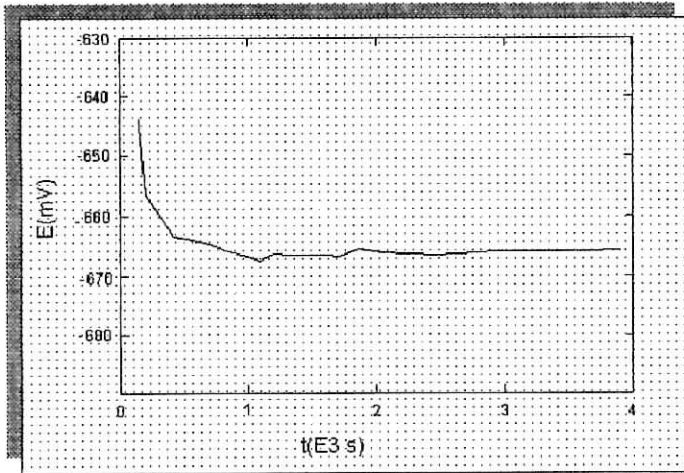


Figure IV.2.f.potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc n°1

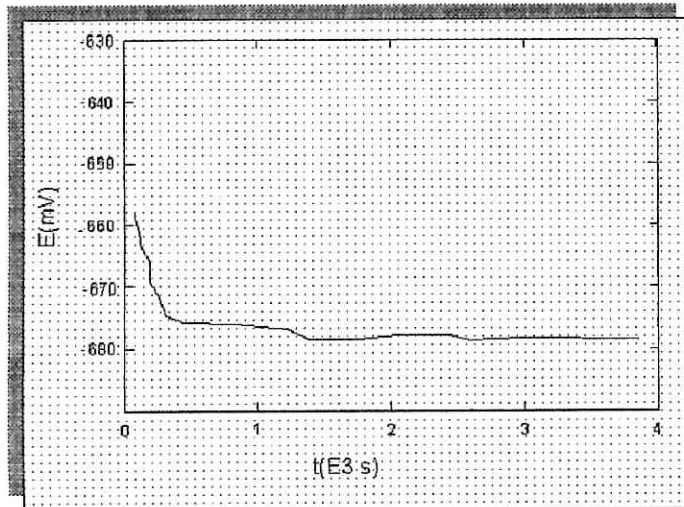


Figure IV.2.f.potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc n°2

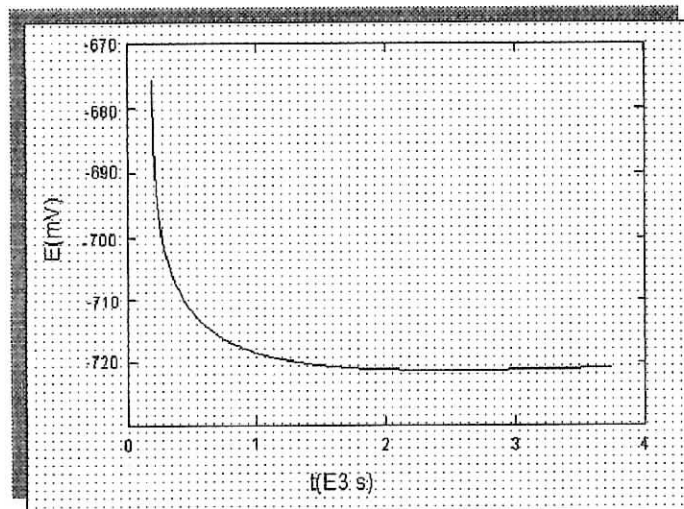


Figure IV.2.f.potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc n°3

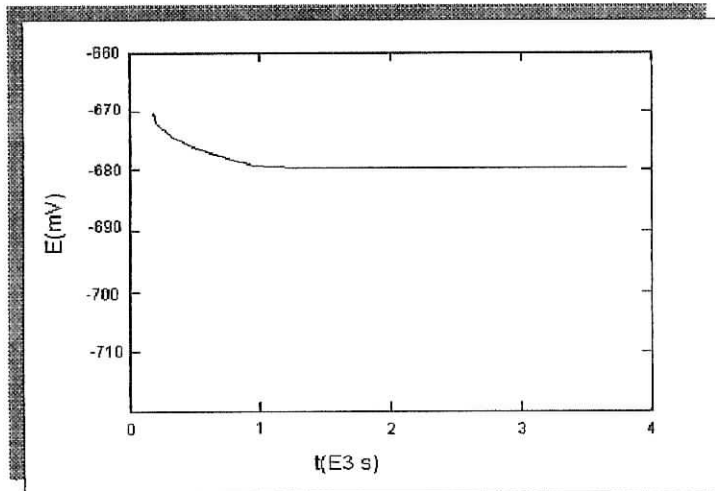
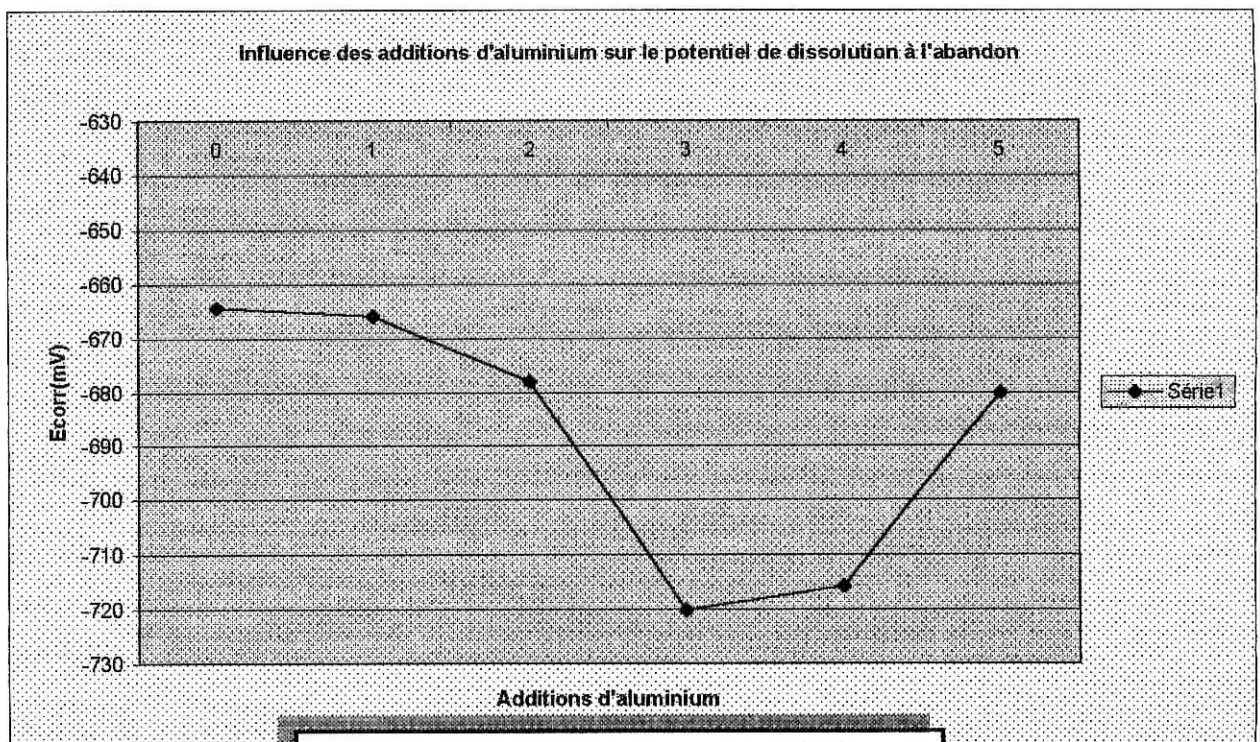


Figure IV.2.f. potentiel à l'abandon de l'acier protégé avec une anode de zinc n°5

Courbe de comparaison



Serie1. Evolution du potentiel de l'acier

B.2. courbes d Tafel

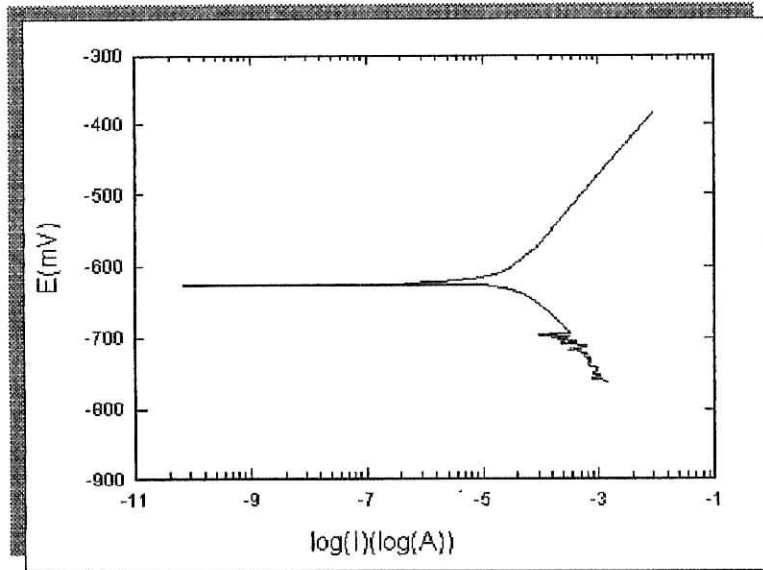


Figure IV.3. courbe de Tafel de 'acier protégé avec l'anode A

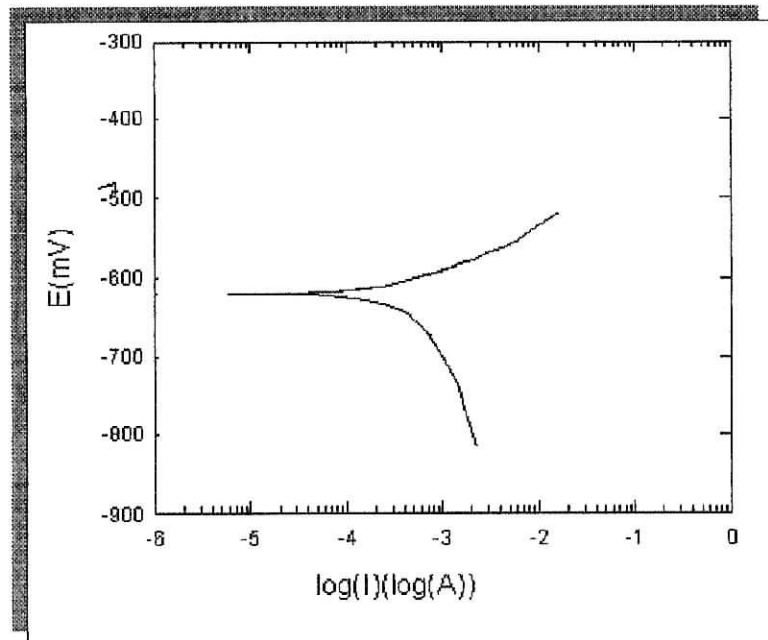


Figure IV.3. courbe de Tafel de 'acier protégé avec l'anode 1

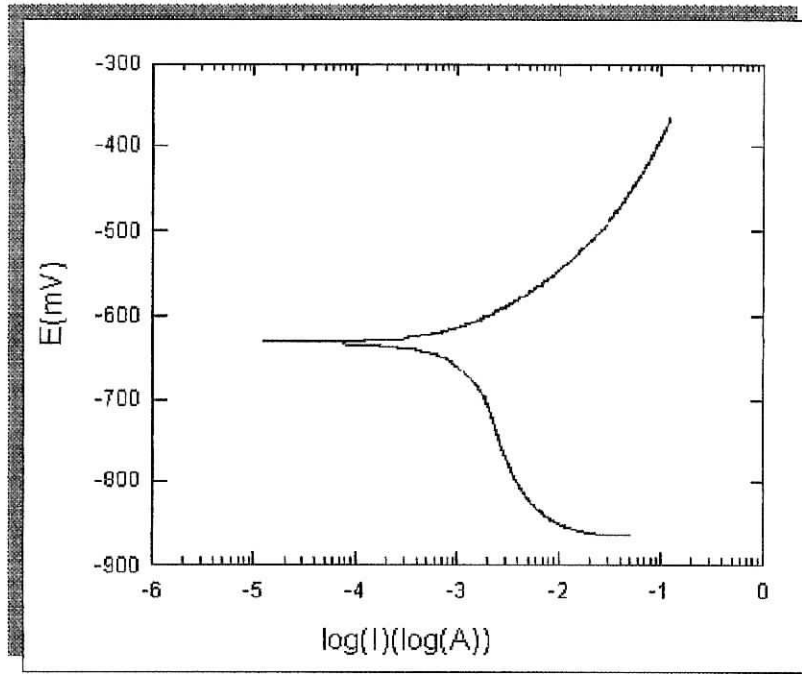


Figure IV.3. courbe de Tafel de 'acier protégé avec l'anode 2

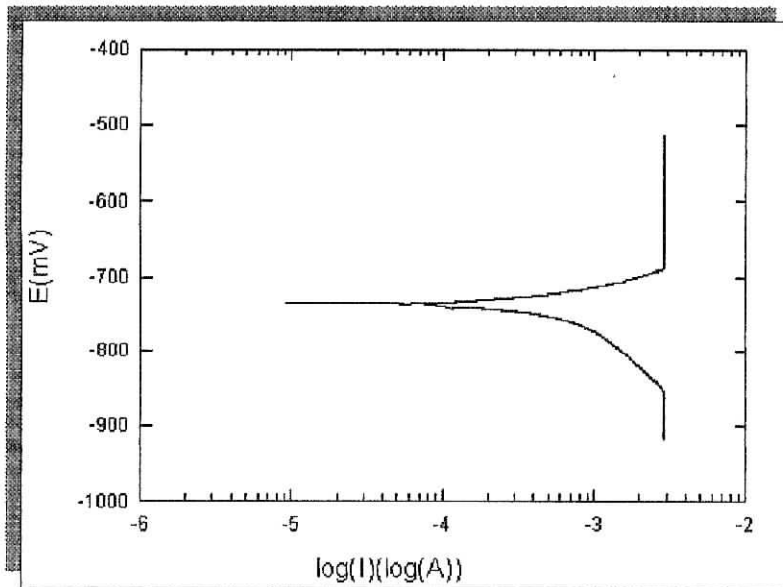


Figure IV.3. courbe de Tafel de 'acier protégé avec l'anode 3

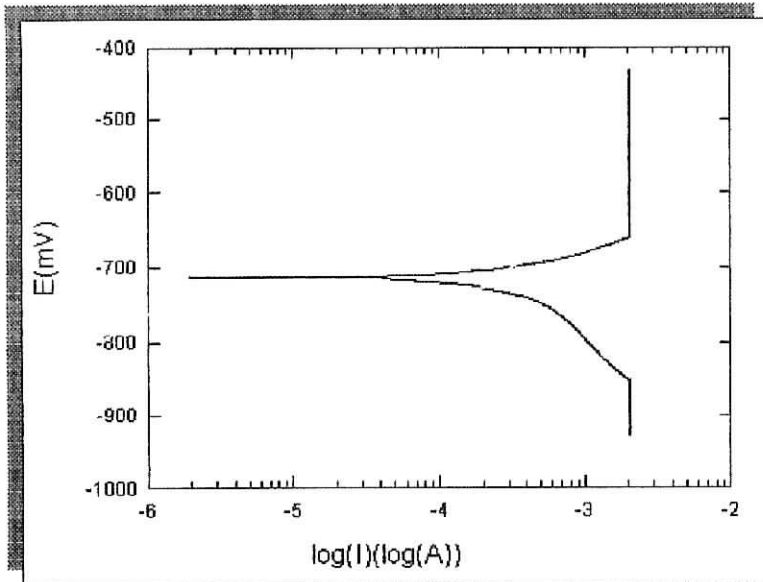


Figure IV.3. courbe de Tafel de 'acier protégé avec l'anode 4

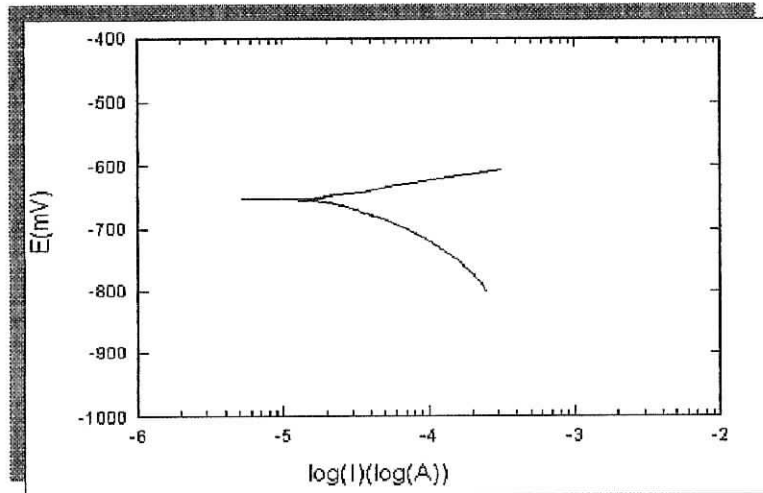
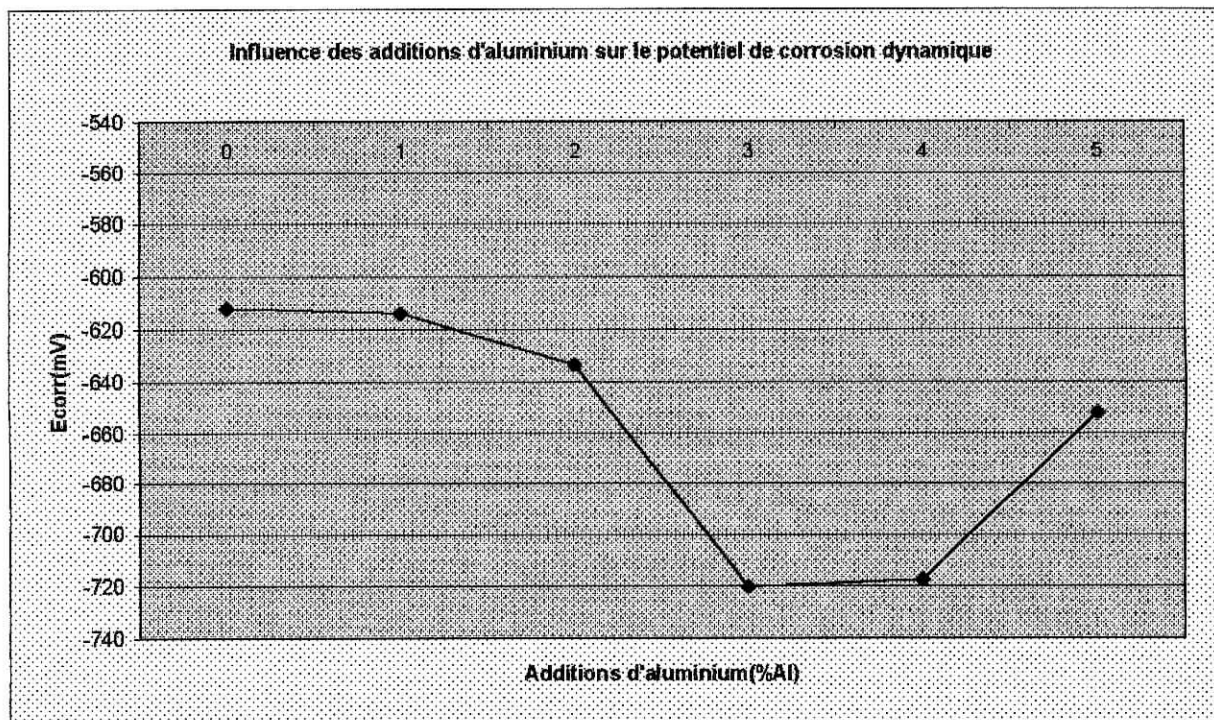


Figure IV.3. courbe de Tafel de 'acier protégé avec l'anode 5

Chapitre VI

Tableau IV. Résultat global

Paramètres électrochimiques	unités	A	1	2	3	4	5
Icorr	mA	0.534	0.547	0.429	1.814	1.1	0.732
Vcorr	mm/an	10.13	12.47	15.3	35	21.3	16.73
Ecorr	mV	-612	-614	-633.4	-720.1	-717.1	-652
Rp	Ω	5.8	7.13	79.12	201	32.54	11.96



Influence des additions d'aluminium sur le potentiel de corrosion

Chapitre VI

Le potentiel diminue quand le taux d'aluminium augmente jusqu'à un taux de 0.4% puis il remonte ce qui signifie que nous avons une meilleure protection au niveau de cette addition

Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre sont mis en œuvre pour protéger les structures en fer (ou en acier). Il est nécessaire que l'acier soit l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction de réduction; pour se faire on tente d'abaisser le potentiel du métal à sa zone d'immunité, ainsi, on arrive à réduire considérablement sa vitesse de corrosion en empêchant le passage des ions du métal dans la solution. Cela est possible :

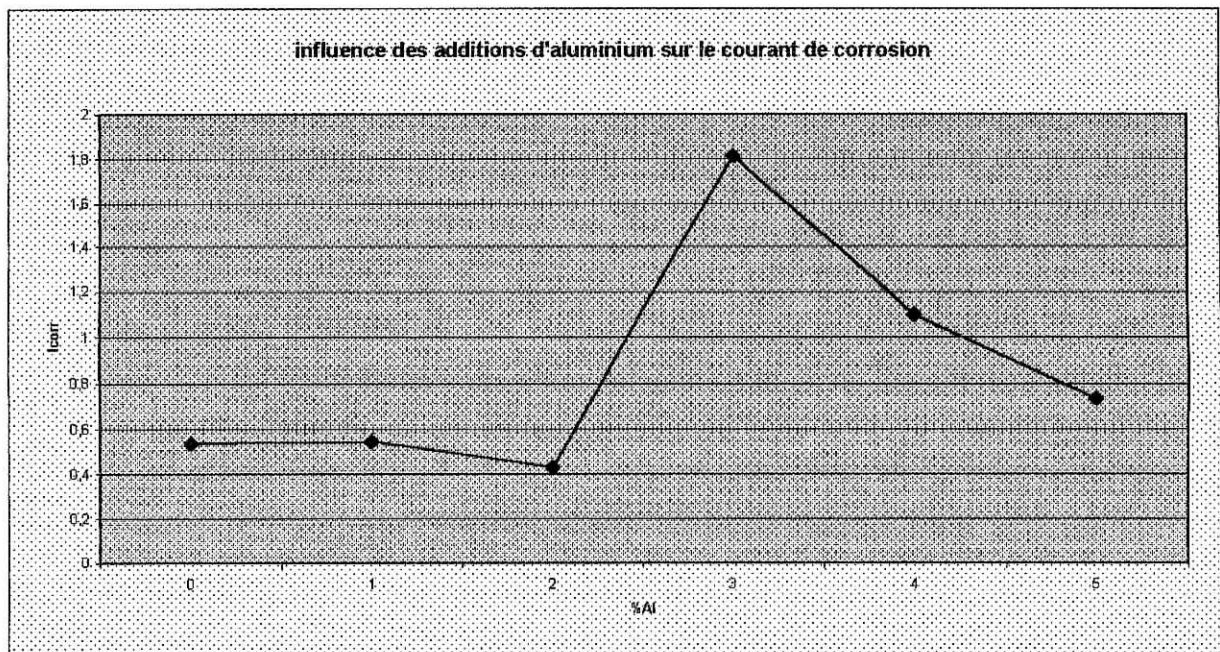
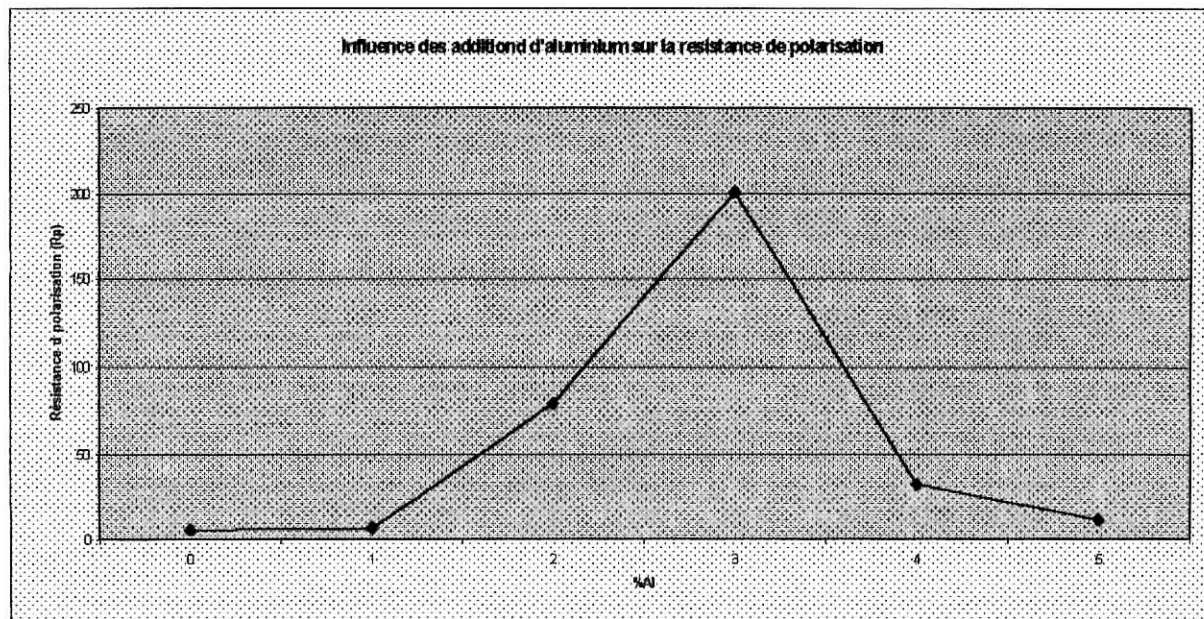


Figure IV.5. Influence des additions sur le courant de corrosion

Au fur et à mesure que le taux d'aluminium augmente le courant de corrosion augmente jusqu'à atteindre un maximum au niveau de l'échantillon 3 puis le courant diminue

Nous remarquons ici de meilleurs résultats pour l'échantillon 3 qui correspond à une addition de 0.4% d'aluminium ce qui nous emmène à utiliser cette composition plus tard



La chute de leurs densités de courant concourant à une valeur de 7.4 mA/ cm² après 3 h de polarisation . cependant leur minima présent un léger décalage de quelques minutes seulement .cette diminution est due à la formation d'une couche de corrosion adhérente à la surfaces de l'électrode .l'aspect corrosif est plus marqué pour A que pour B

Une deuxième croissance de la densité de courant est beaucoup plus marquée pour l'échantillon B qui atteint la valeur de 10.3 mA / cm² sur une intervalle de trois heures pour l'échantillons B .elle n'est que de 1 MA /cm² sur un intervalle de cinq heures pour l'échantillon A . par la suite le courant se stabilise en diminuant légèrement jusqu'à la fin de l'essai , après seize heures de polarisation.

Cette deuxième croissance est due probablement à la modification du ph de la solution électrolytique qui devient presque à ph = 6.45 dans le cas de l'échantillon B Et même légèrement basique dans le cas de l'échantillon A à ph = 8.3 alors qu'il était acide initialement (ph = 3) ceci est dû à la réduction des h⁺

Si l'augmentation de la densité de courant est plus important dans le cas de l'échantillon B , c'est dû certainement à la concurrence de l'autocorrosion provoquée par la présence de piles locales dû à la présence de la phase E

A la fin de l'essai nous avons constaté la présence d'une couche de corrosion sur la surface de l'échantillon A qui est bien visible sur les micrographies MEB ; cette couche est formée par un réseau de plaquettes d'oxyde de zinc (ZnO) de nature poreuse à l'échelle microscopique selon la littérature (23)

La formation de ZnO a été engendrée probablement par l'élévation du pH de la solution qui devenue basique ($\text{pH} = 8.3$) à la fin de l'essai ; l'atome d'oxygène provient selon toute vraisemblance de la réduction de l'eau .

Afin d'identifier le produit de corrosion qui s'est formé dans la solution électrolytique , nous avons recueilli de la solution électrolytique un prélèvement des produits de corrosion après décantation de celui-ci .ce prélèvement à été ensuite analysé par la technique de diffraction des rayons x et les résultats de cette analyse ne montrent aucune trace de ZnO tel que le montre le diffractogramme de la figures III.17. ; ce qui nous permet de dire que ce produit adhère fortement à la surface de l'anode .

Concernant l'échantillon B , les micrographies MEB montrent bien la présence d'une couche à la surface de l'échantillon (figures III.16.) à la fin de l'essai mais qui n'est pas visible à l'œil nu comme c'est le cas pour l'échantillon A d'allures l'essai de polarisation potentiocyclique nous a révélé la présence de cette couche de corrosion qui se développe avec le nombre de cycles . l'explication probable est que la couche de corrosion est très fine (21)

Par ailleurs il est probable que la couche de corrosion qui se forme à la surface de l'échantillon B soit l'oxyde de zinc comme dans le cas pour l'échantillon A ; seulement celle ci se forme sur une couche plus fine et plus adhérent à la surface de l'électrode (23) .ainsi la couche de ZnO formé se détaché sous l'action de l'agitation de la solution.

D'ailleurs l'analyse des produits de corrosion détachés de la surface de l'échantillon par la diffraction des rayons x confirme l'existence de cet oxyde.

CONCLUSION

La corrosion marine est souvent considérée comme étant le problème de corrosion le plus répandu dans le monde ou du moins dans les pays côtiers ou dans une activité industrielle en mer

L'industrie pétrolière n'échappe pas à cette réalité et souffre également de ce problème. Car l'eau de mer provoque des corrosions importantes des structures en acier au carbone des bateaux, plates-formes de forage, bacs de stockages et conduites de transport

En raison du caractère électrochimique de la corrosion marine, un premier moyen de lutte fait appel à un abaissement du potentiel électrique des ouvrages au dessous d'une valeur tel que le passage du fer en solution devienne thermodynamiquement impossible (seuil d'immunité); il s'agit de la protection cathodique.

Etant donné que la structure à protéger est revêtue, le potentiel de l'anode doit permettre une consommation modérée. Ce potentiel doit être suffisamment anodique pour fournir le débit qui permet de polariser rapidement la cathode (structure à protéger) mais pas trop, pour éviter le débit de courant superflu qui provoque le cloquage du revêtement au voisinage des anodes (les ions hydratés pénètrent par les pores du revêtement et provoque ainsi son cloquage)

Ce travail ayant traité sur les problèmes des impuretés contenues dans les anodes élaborés à base du zinc provenant de l'Entreprise National des Métaux Non Ferreux (METANOF) de Ghazouet

La première partie consacrée à l'influence des paramètres de dimension sur le comportement anodique des anodes de zinc, dans une solution électrolytique à 100g/l de NaCl. Nous a conduit au fait que la surface anodique joue un role tres important utilisée à une certaine limite

La première partie consacrée à l'influence des paramètres de composition sur le comportement anodique des anodes de zinc, dans une solution électrolytique à 100g/l de NaCl. Nous a conduit au fait que l'adition d'aluminium soit bénéfique au rendement de la protection utilisée à une certaine limite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Edition Masson et ses éditeurs, 1969.
- [2] John Morgan, *Cathodic protection*, An official N.A.C.E publication, 1993
- [3] M. Jpezou, *La protection «Guide»*, Edition Technip-Paris.
- [4] Denis Petrocokino, *Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout emploi*, Edition Techniques de l'ingénieur M156.
- [5] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie, élaboration, structure, propriétés et normalisation*, Edition NATHAN, 6^{ème} édition, 1995.
- [6] J. Barralis, *Précis de fonderie, Méthodologie, Production et normalisation*, Edition Nathan.
- [7] C. Chaussin, G. Hilly, *Métallurgie, alliages métalliques, tome 1*, 10^{ème} édition, Edition dunod, 1976.
- [8] Philippe poupeau, *traitement thermique et conception structurale des métaux et alliages*, Edition techniques de l'ingénieur M1 105.
- [9] Robert Lebre, *Traitement thermique des alliages de zinc*, Technique de l'ingénieur M1325.
- [10] M. Bounoughaz, *Contribution à l'étude de l'influence e l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de Cuivre durant l'électroraffinage*, Université de Laval, 1993.
- [11] EG et G, *Princeton applied research, Applied instruments group, Application note 4*, 1987.
- [12] EG et G, *Princeton applied research, Electrochemical instruments group, Application note AC-1, Basics of AC impedance measurements*, 1984.
- [13] *Metals Handbook, Vol 9, Metallography and microstructures*, Edition A.S.M.
- [14] *Metals Handbook, Vol 10, caractérisation*
- [15] I. N. T : *Introduction à l'étude de la corrosion métallique dans les industries pétroliers et chimique*, ed. technip, 1977.
- [16] M. Roche : *Protection Contre La Corrosion des Ouvrages Maritimes pétroliers*, ed. technip, T1, 1978.
- [17] M. PERIASSAMY, P.R. KRISHNASWAMY : *Electro analytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Corrosion rate and Tafel Slopes from Polarisation curves V.61*, PP. 349-352, 1975.
- [18] B. GOSSE : *Electro analytical Chemistry and Inter facial Electrochemistry, Etude Expérimentale de la Polarisation d'une Electrode en Milieu Résistant, V.61*, PP. 265-279, 1975.
- [19] D. L. PIRON : *Electrochemistry of Corrosion*, ed. NACE, 1991.
- [20] H. H. UHLIG : *Corrosion and corrosion control*, 3^e. ed, 1985.
- [21] J. POKORNY : *Album de métallographie*, ed. IRSID, 1971.
- [22] J. Besson, J. Guittou: *Manipulation d'électrochimie, Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimie*, ed. Masson, 1972.
- [23] *Centre e recherche d'unieux: Les problèmes Industriels de corrosion*, 1970.
- [24] U. R. EVANS: *the corrosion and Oxidation of metals*, 3^{ème}.ed, 1967.
- [25] N.D. THOMASHOV: *Theory of corrosion and protection of metals*, 1966.

ملخص:

الأهداف المسطرة من هذا العمل هي:
* دراسة لإنجاز و اختيار أفضل لعوامل البعد و التركيبية الكيميائية لحماية كاتودية عن طريق الطلية الفلزية بالزنك.

* دراسة تجريبية للحماية الكاتودية على نوع الصلب محمي بمادة الزنك في محلول NaCl بتركيز 100 غ/ل و pH=3.

* النتائج المحصل عليها أثبتت أن إضافة مادة الألمنيوم تحسن من مردود الحماية.

الكلمات المفتاحية: الصلب، حماية كاتودية، تآكل، طلية فلزية، تقطب قطب سالب، قطب موجب، كمون الحماية.

Résumé:

Les objectifs tracés par notre travail consistent en:

- L'étude de conception et optimisation des paramètres dimension et composition chimique d'une protection cathodique par anodes sacrificielles à base de zinc
- L'étude expérimentale de la protection cathodique sur la nuance d'acier E24 protégé par des anodes dans une solution de NaCl à 100g/l
- Les résultats obtenus ont montré l'effet bénéfique des additions d'aluminium sur le rendement des anodes.

Mots clé : acier, protection cathodique, corrosion, anode sacrificielle, polarisation, anode, cathode, potentiel de protection.

Abstract:

The objectives drawn by our work consist in :

- The study of conception and optimization of the parameters dimension and chemical composition of a cathodic protection by sacrificial anodes on zinc
- The experimental study of the cathodic protection on the nuance of steel E24 protected by anodes in a solution of NaCl in 100g / l
- The obtained results showed the beneficial effect of the additions of aluminium on the return on anodes.

Key words: steel, cathodic protection, corrosion, sacrificial anod, polarisation, anod, cathod, potential's protection